

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1869 . Jan.-Juni.

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.

Cliquez [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](mailto:reutilisation@bnf.fr).

*Berichte der deutschen  
chemischen Gesellschaft*

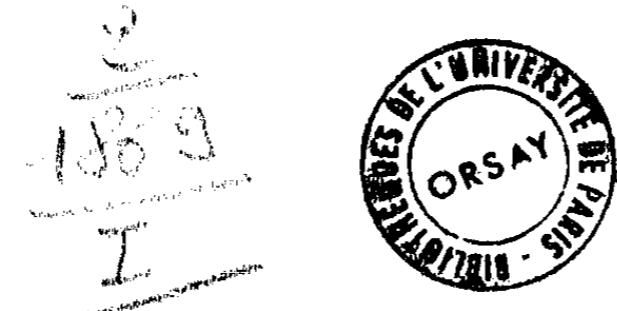
Tome 1

1869

4. VIALETTE

C Pm 9

**BERICHTE**  
**DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN**  
**GESELLSCHAFT ZU BERLIN**



**ZWEITER JAHRGANG**

**1869**

**Januar bis Juni**

(Nachdruck 1957)

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

BERICHTE DER DEUTSCHEN  
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT  
ZU BERLIN

C Pm 9

BERICHTE  
DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN  
GESELLSCHAFT ZU BERLIN



ZWEITER JAHRGANG

1869

Januar bis Juni

(Nachdruck 1957)

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

PRINTED IN  
WEST GERMANY

Offsetdruck von Julius Beltz, Weinheim/Bergstr.  
Verlagsnummer 5632

Im Hinblick auf die erfreulichen Erfolge, welche die Deutsche Chemische Gesellschaft zu Berlin in dem ersten Jahre ihrer Thätigkeit errungen hat, ist es dem Vorstande eine angenehme Pflicht, das begonnene Werk mit aller Kraft weiter zu fördern.

Er glaubt zunächst dem Organe, durch welches die Gesellschaft mit ihren zahlreichen auswärtigen Mitgliedern im Verkehre steht, ohne Zögern eine Erweiterung geben zu müssen, damit den verschiedenartigen Interessen besser entsprochen werde.

In diesem Sinne ist der Versuch gemacht worden, geeignete Correspondenten zu gewinnen, welche über die Fortschritte der reinen sowohl, wie der angewandten Chemie in andern Ländern regelmässig und in kürzester Frist Mittheilung machen.

Die „Berichte“ werden sich also von jetzt ab nicht mehr ausschliesslich an die Verhandlungen der Gesellschaft anlehnen, sondern überdies Correspondenzen, zunächst aus Frankreich und England, bringen.

Es bleibt die Aufgabe, dieses System der persönlichen, unmittelbaren Berichterstattung immer mehr zu entwickeln, um so mit der Zeit ein anschauliches Bild von dem Fortschritte der Chemie im Auslande zu entfalten.

Beim Vorgehen auf dieser Bahn glaubt der Vorstand darauf rechnen zu dürfen, dass die deutsche Chemie sich durch die Thätigkeit der Mitglieder je länger je vollständiger in dem Organe der Gesellschaft darstellen werde; wir richten daher an alle diejenigen, welche die Zwecke unseres Vereines fördern helfen wollen, die Bitte, der Gesellschaft Mittheilung über ihre eigenen Arbeiten, sowie über die ihnen zugänglichen neuen Erfahrungen Anderer machen zu wollen.

Die Einsendung der Verhandlungen anderer chemischer Vereine, sofern dieselben noch nicht im Druck erschienen sind, würde als eine besonders willkommene Unterstützung unseres Unternehmens angesehen werden.

So, durch das lebendige Zusammenwirken vieler Kräfte, dürfte wohl ein Werk zu Stande kommen, welches den mit jedem Tage schwerer werdenden Ueberblick über den Fortschritt unserer Wissenschaft wesentlich erleichtern und auf diese Weise allen Mitwirkenden die Arbeit reichlich lohnen würde.

Der Vorstand  
der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin.

## Sitzung vom 11. Januar.

---

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Das Protokoll der Sitzung vom 14. Decbr. wird genehmigt.

Als auswärtiges Mitglied der Gesellschaft wird gewählt:  
Herr P. W. Hofmann, Fabrikdirector in Dieuze.

Für die Bibliothek ist eingegangen:  
C. W. Blomstrand, Die Chemie der Jetzzeit, 2. Hälfte  
(eingesandt von Hrn. K. Kraut).  
H. Kolbe, Ueber die Constitution der organischen Kohlen-  
wasserstoffe (vom Verf.)

Der Präsident theilt mit, dass von den Herren Graham, Kolbe,  
Kopp Schreiben eingetroffen sind, in welchen dieselben die Wahl zu  
Ehren-Mitgliedern der Gesellschaft annehmen, und dass von Herrn  
Staatsrath Fritzsche, Exc. in Petersburg 100 Thlr. als einmaliger  
Beitrag (mit Bezug auf § 6 der Statuten) an den Schatzmeister ein-  
gegangen sind.

Der von den Herren H. L. Buff und Genossen eingebrachte  
Antrag, dass  
„die Deutsche Chemische Gesellschaft in einer außerordent-  
lichen Sitzung über das Patentwesen in Berathung trete  
„und ihre Ansichten darüber durch Beschlüsse feststelle,“  
wird angenommen und auf Antrag des Herrn C. Scheibler eine be-  
sondere Sitzung für diesen Zweck auf Sonnabend, den 23. Januar,  
anberaumt.

---

## Vorträge.

### 1. Justus v. Liebig. Eine neue Methode der Brodbereitung.

Es ist vielleicht bekannt, dass ein zufälliges Ereigniss — die Noth in Ostpreussen — mich veranlasst hat, die Aufmerksamkeit darauf zu lenken, dass es noch andere und bessere Methoden der Brodbereitung giebt, als die übliche ist. Mein erster Artikel in der diesjährigen Nr. 6 der Allg. Ztg. erweckte ein weit grösseres Interesse, als ich erwartet hatte, und dies trug dazu bei, in diese Sache, mit der ich mich seit längerer Zeit beschäftigte, tiefer einzugehen.

Das Bäckergewerbe ist, wie ich glaube, das einzige unter allen Gewerben, welches seit Jahrtausenden von dem Fortschritt nicht berührt worden ist. Wir essen heute noch das gesäuerte Brod, welches die Bibel erwähnt, und wie es Plinius beschreibt, nur dass das Mehl ein anderes, wiewohl im physiologischen Sinne kein besseres ist. Ich bin nicht ohne Hoffnung gewesen, dass die chemische Methode der Brodbereitung auch bei den Bäckern Eingang finden werde, da die Mehrzahl der an mich in Beziehung auf diesen Gegenstand gerichteten Briefe von Bäckermeistern aus allen Gegenden Deutschlands kam; aber die Nöthigung, nach einer genau bestimmten Vorschrift zu arbeiten, um einen guten Erfolg zu haben, scheint für die meisten ein Hinderniss gegen ihre Einführung in den Bäckereien gewesen zu sein, und so muss ich denn auch meine Bemühung, Brod von ganzem Mehl in denjenigen Gesellschaftskreisen Eingang zu verschaffen, für die es den meisten Werth hat, leider als völlig gescheitert bekennen. Es gehört ein gewisser Grad von Bildung dazu, um über die Farbe des Brods hinweg zu kommen, und so hat sich das von mir empfohlene Schwarzbrod in München nur in wenigen Familien eine dauernde Kundschaft erworben, in Häusern, in welchen es häufig von den Dienstboten und Wäscherinnen durchaus verschmäht wird.

Auf den Geschmacksinn der Menschen haben Vernunftgründe sehr wenig Einfluss, und ich habe erfahren, dass eine jede Bemühung, ihre Gewohnheiten zu ändern, sie z. B. zu veranlassen, schwarzes Brod zu essen, wenn sie weisses lieben, als erfolglos von vornherein angesehen werden müsse. Von diesem Gesichtspunkt aus dürfte eine

neue Methode der Brodbereitung für viele willkommen sein, welche in jedem Haushalte gestattet, aus gewöhnlichem Mehl, ohne Kleie, ein schönes, schmackhaftes Brod zu bereiten, von höherem Nährwerth als dem Brod aus demselben Mehl, nach jeder andern Methode bereitet, zu kommt.

Zum Verständniß des neuen Backverfahrens, welches ich in dem Folgenden beschreiben will, dürfte es genügen, auf die Grundsätze der Ernährungslehre zu verweisen, die ich vor Kurzem in Auerbach's Volkskalender für 1869 auseinandergesetzt.

Ich habe darin erwähnt, daß von allen Nahrungsmitteln der Menschen das Getreidekorn bei seiner Verwandlung in Mehl, in Folge der Verminderung der Nährsalze des Korns, die stärkste Einbusse an seiner Nahrhaftigkeit erleidet, so zwar, daß das weiseste und feinste Mehl unter allen Mehlsorten den kleinsten Nährwerth hat. Die Bedeutung der Nährsalze für die Ernährung ist den Physiologen bekannt genug; man weiß, daß ohne ihre Mitwirkung die andern Bestandtheile der Nahrung nicht ernährungsfähig sind. Durch einfaches Auswaschen des rohen oder gekochten Fleisches mit Wasser, welches die Nährsalze entzieht, wird es ganz unfähig, zur Erhaltung des Lebens zu dienen; die Nährsalze des Korns sind aber identisch mit den Nährsalzen des Fleisches, und man versteht, daß das, was wahr ist für das Fleisch, auch wahr sein muss für das Brod, und daß der Nährwerth des Mehls in eben dem Verhältniß kleiner ist, als es weniger Nährsalze als das Korn enthält. Die Nährsalze des Fleisches und des Korns sind Phosphate, und bestehen aus Verbindungen der Phosphorsäure mit Kali, Kalk, Bittererde und Eisen; die einfache Bekanntschaft mit dem Gehalt an diesen Stoffen im Korn und im Mehl, wie sie die chemische Analyse nachweist, dürfte genügen, um die Verschiedenheit in dem Nährwerthe beider augenfällig zu machen.

In tausend Gewichtstheilen Weizen- oder Roggen-Korn sind

21 Gewichtstheile Nährsalze,

und darin im Weizenkorn Roggenkorn

8,94 5,65 Phosphorsäure.

In tausend Gewichtstheilen Weizenmehl der ersten Sorte sind nur

5,5 Gewichtstheile Nährsalze,

und hierin nur

2½ Gewichtstheile Phosphorsäure.

Das Weizenmehl erster Sorte enthält demnach in 1000 Gewichtstheilen 15½ Gewichtstheile Nährsalze im ganzen, und 6½ Gewichtstheile weniger Phosphorsäure als das Korn.

In der zweiten Sorte Weizenmehl sind in 1000 Gewichtstheilen 6½ Gewichtstheile Nährsalze, und darin nur 2½ Gewichtstheile Phos-

phorsäure; in der dritten Sorte nur  $3\frac{1}{10}$  Gewichtstheile Phosphorsäure.

In 1000 Gewichtstheilen Roggenmehl erster Sorte sind nur  $13\frac{1}{2}$  Gewichtstheile Nährsalze, also  $7\frac{2}{3}$  Gewichtstheile weniger als im Korn, und anstatt  $5\frac{4}{5}$  Phosphorsäure nur  $3\frac{1}{3}$  Gewichtstheile.

Das Korn zerfällt beim Mahlen in Mehl und Kleie, und da beide zusammen die Bestandtheile des Korns ausmachen, so ist es leicht einzusehen, dass die Nährsalze des Korns, welche im Mehl fehlen, in der Kleie enthalten sein müssen.

In der That zeigt die Analyse, dass die Weizenkleie in 1000 Theilen 53 bis 60, die Roggenkleie 51 Gewichtstheile Phosphate, die erstere also nahe dreimal, die andere über  $2\frac{1}{2}$  mal mehr Phosphate als das Weizen- und Roggenkorn enthält; sie zeigt ferner, dass in 100 Gewichtstheilen der Nährsalze in beiden Kleiensorten enthalten sind:

Weizenkleie:	Roggenkleie:
Phosphorsäure . . . . .	24,3 . . . . .
Kali . . . . .	30,12 . . . . .
Phosphorsäure { Kalk	{ 21,03
Bittererde { 34,93 . . . . .	23,03
Eisen	50,96

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dass nahe die ganze Hälfte der Nährsalze, die im Mehl fehlen, aus phosphorsaurem Kalk und Bittererde besteht, und dass es dieser Mangel an den Phosphaten der alkalischen Erden im Mehl sein muss, welcher sich in der Ernährung besonders fühlbar macht, weil diese für die Bildung, Vermehrung und Erhaltung des Knochengerüstes ganz unentbehrlich sind.

In der Thierzucht hat man in dieser Beziehung sehr bemerkenswerthe Erfahrungen gemacht.

In einem am 27. März 1867 in Dresden gehaltenen Vortrag „über die Ernährung vom chemischen Standpunkte“ bespricht Dr. Haubner den Einfluss der Salze auf den körperlichen Zustand der Thiere, und hebt namentlich die hohe Bedeutung der Phosphate hervor: „Wenn Thiere nur mit Kartoffeln und Rüben, die nur sehr wenig Phosphate enthalten, gefüttert werden, so gehen sie im Ernährungszustande zurück, werden schwach, hinfällig und morsch in den Knochen. Sie nehmen alsbald aber zu, wenn sie nur phosphorsauren Kalk bekommen, um so mehr, wenn gleichzeitig Protein-Verbindungen gegeben werden. Man glaubt hierdurch die Thiere grösser und kräftiger zu machen; Riesen wird man nicht erziehen können, aber Zwergwuchs, Verkrümmung der Wirbelsäule und der Extremitäten lassen sich durch Darreichung hinlänglicher Mengen von phosphorsaurem Kalk verhüten. Füttert man Tauben mit Getreide ohne Kalk, so sterben sie alsbald; ebenso kümmern Kälber und Ferkel, wenn man ihnen diesen entzieht.“

Sehr merkwürdige Erfahrungen über den Einfluß des Mangels an Nährsalzen auf die Ausbildung und Fortentwicklung besonders jugendlicher Thiere (Fohlen) sind kürzlich von Professor Dr. Roloff in Halle in Virchow's Archiv bekannt gemacht worden.

Diese Thatsachen haben einen hohen Werth, und ihre Bedeutung für die Ernährung der Menschen läßt sich nicht verkennen, wenn man beachtet, daß das Brod, in Deutschland wenigstens, weitaus die überwiegende Nahrung der Bevölkerung auf dem Lande ist. Viele Aerzte haben, wie ich glaube mit allem Recht, die nächste Ursache der Entstehung des Scorbuts auf Schiffen in dem Genuss des Salzfleisches gesucht, welches, da dem Fleisch beim Einsalzen ein Theil der Phosphate entzogen wird, weniger von diesen Nährsalzen als das frische Fleisch enthält; aber der Scorbust kommt auch in Gefängnissen vor, in welchen das Salzfleisch keinen Bestandtheil der Diät der Gefangenen ausmacht, und es liegt hier nahe genug die Entstehung des Scorbuts mit dem Mangel an Phosphaten im Brod und in den Mehl- und andern Speisen in Verbindung zu bringen.

Es ist klar, daß, wenn wir dem Weizen- und Roggenmehl, anstatt der Kleie, die Nährsalze derselben wieder zufügen, wir damit in beiden Mehlsorten den ursprünglichen Nährwerth des Korns wiederherzustellen vermögen, und wenn man erwägt, daß der Nährwerth des Mehls mindestens um 12 Proc., oft um 15 Proc., kleiner ist als der des Korns, so gewinnt diese Wiederherstellung eine große nationalökonomische Bedeutung; denn der Erfolg in der Praxis der Ernährung ist alsdann genau so, wie wenn alle Felder in einem Lande  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$  mehr Korn geliefert hätten; mit derselben Menge Mehl wird durch diese Ergänzung eine größere Anzahl Menschen gesättigt und ernährt werden können.

Auf dieser Betrachtung beruht die Darstellung des Backpulvers von Professor Horsford in Cambridge in Nordamerika, die ich für eine der wichtigsten und segensreichsten Erfindungen halte, welche in dem letzten Jahrzehnt gemacht worden sind.

Ich habe mich seit 8 Monaten eingehend mit der Darstellung und Anwendung dieses Backpulvers beschäftigt, und mir die volle Ueberzeugung verschafft, daß damit ein ausgezeichnetes Brod von vorzülichem Geschmack erhalten wird, und ich glaube vielen einen Dienst zu erweisen, wenn ich meine gewonnenen Erfahrungen darüber veröffentliche; es enthält die Nährsalze der Kleie in einer solchen Form, daß es die Anwendung des Sauerteigs oder der Hefe in der Brodbereitung völlig entbehrlich macht.

Das Horsford'sche Backpulver besteht aus zwei Präparaten in Pulverform, einem Säurepulver und einem Alkalipulver, das eine enthält Phosphorsäure in Verbindung mit Kalk und Bittererde, das andere ist doppelt kohlensaures Natron; beide Pulver sind weiß, mehlartig

und jedes für sich in einem Umschlage verpackt; zum Gebrauch dient ein kleines Maßgefäß aus Weißblech, in der Form von zwei am Boden zusammengefügten, stumpfen Kegeln von ungleicher Größe. Wenn man Brod bereiten will, so wird für jedes Pfund Mehl das kleine Mäfschen mit doppelt kohlensaurem Natron, und das größere mit der Phosphorsäure gefüllt, und beide werden mit dem Mehle sehr sorgfältig gemischt, sodann das zur Teigbildung erforderliche Wasser zugesetzt, der Teig geformt und, ohne viel zu warten, die Laibe in den Ofen gebracht. Man kann damit leicht, wenn der Ofen vorher geheizt worden ist, in  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden fertiges Brod haben. Der Vorgang ist leicht verständlich; wenn die beiden Präparate mit dem Mehl gemischt sind, so tritt während der Teigbildung eine gegenseitige Zersetzung derselben ein; die Phosphorsäure verbindet sich mit dem Natron und treibt die Kohlensäure aus, welche den Teig aufbläht und beim Backen das Brod porös macht.

Phosphorsäure in Gestalt eines weißen trockenen Pulvers wird manchem ein Räthsel sein; in der That liegt darin der Kern der Sache. Horsford bereitet seine Phosphorsäure aus sehr gut gewaschenen, reinen, bis zur vollständigen Weißheit gebrannter Knochen, welche bekanntlich aus phosphorsaurem Kalk (und Bittererde) bestehen; sie werden fein gepulvert, mit einer genau bemessenen Menge Schwefelsäure digerirt, so daß 2 Drittel des vorhandenen Kalks neutralisiert und 2 Drittel der Phosphorsäure in Freiheit versetzt werden; der gebildete Gyps wird durch Filtration von der sauren Flüssigkeit getrennt und diese bis zur Honigconsistenz eingedampft; nach dem Erkalten erstarrt sie zu einer weichen krystallinischen Masse, welche aus saurem, phosphorsaurem Kalk (und Bittererde) besteht. Es ist hier nicht der Ort, auf die Darstellung dieser Verbindung näher einzugehen, da sie sich in jedem Lehrbuche der Chemie beschrieben findet.

Vor dem Erstarren wird der honigdicken sauren Masse feingepulvertes reines Stärkmehl zugemischt, so daß ein fester, bröckeliger Teig entsteht, der in diesem Zustand in einem warmen Trockenraume vollständig von allem Wasser befreit werden kann; man hat alsdann eine schneeweisse feste Masse, die sich leicht in das feinste Pulver verwandeln läßt; sie zieht, richtig bereitet, kein Wasser an, und darf auch in feuchter Luft nicht schmierig werden. Dies ist die Säure des Horsford'schen Backpulvers, sie wird, wie man sich in der chemischen Sprache ausdrückt, auf das doppeltkohlensaure Natron gestellt, das ist: man ermittelt, wie viel von dem Säurepulver nöthig ist, um ein gegebenes Gewicht doppeltkohlensaures Natron so zu neutralisiren, daß die Mischung eine schwach saure Reaction behält; auf 1 Gewichtstheil doppeltkohlensaures Natron braucht man in der Regel  $2\frac{1}{2}$  Gewth. von dem Säurepulver, oder auch 3 bis  $3\frac{1}{2}$  Gewth., wenn dieses mehr Stärkmehl enthält.

Die Anwendung des doppeltkohlensauren Natrons ist für die Brodbereitung praktisch vielleicht zu rechtfertigen, allein der Theorie entsprechend sollte doppeltkohlensaures Kali dazu genommen werden; das im Mehl fehlende Alkali ist nämlich Kali und nicht Natron. Der Geschmack des mit dem Kalisalz dargestellten Brodes ist auffallend verschieden von dem mit dem Natronsalz bereiteten; das erstere ist weit wohlgeschmeckender, aber der Preis des doppeltkohlensauren Kali's ist über viermal höher als der des Natronsalzes, und seine Anwendung vertheuert das Brod. Dieser Umstand ist offenbar der Grund, warum Horsford das Natronsalz und nicht das Kalisalz in sein Backpulver aufnahm.

Ich habe gefunden, daß sich das doppelkohlensaure Kali durch Chlorkalium in allem Brod ersetzen läßt, welches bei seiner Zubereitung einen Zusatz von Kochsalz empfängt, wie dies in den meisten Ländern üblich ist; denn beim Zusammenbringen von Kochsalz mit doppelkohlensaurem Kali setzen sich beide Salze um in doppelkohlensaures Natron und in Chlorkalium; eine kaltgesättigte Lösung von doppelkohlensaurem Kali erstarrt, wenn Kochsalz zugesetzt wird, zu einem Brei von doppelkohlensaurem Natron, während Chlorkalium in der Flüssigkeit bleibt. Eine ganz gleiche Zersetzung geht in dem kochsalzhaltigen Backpulver, welches mit doppelkohlensaurem Kali bereitet ist, vor. Mit einer Mischung von doppelkohlensaurem Natron mit Chlorkalium zu gleichen Äquivalenten erreicht man also denselben Zweck; das Chlorkalium ist aber seit der Entdeckung der Kalisalz-lager in Stafffurt eines der wohlfeilsten Kalisalze, und seine Anwendung hat keinen merklichen Einfluß auf den Preis des Brodes. Wenn man nun weiß, wieviel Säurepulver nötig ist, um einen Gewichts-theil doppelkohlensaures Natron zu neutralisiren, so ist es jetzt leicht, ein theoretisch richtig bereitetes Backpulver herzustellen.

Nach den von mir angestellten Versuchen bat man zur Herstellung eines guten Brodes auf 100 Pfd. bayerisch = 112 Zollpfund Mehl 1 Zollpfund doppelkohlensaures Natron nötig. Angenommen, man habe gefunden, daß zur Neutralisation von 1 Gewth. doppelkohlensauren Natrons 3 Theile Säurepulver erforderlich seien, so berechnet sich die Zusammensetzung des zu 1 Centner = 112 Zollpfund Mehl erforderlichen Backpulvers mit Zusatz von einer dem Natronsalz äquivalenten Menge Chlorkalium wie folgt:

Gewicht des Backpulvers für 1 Centner Mehl:

Säurepulver	Alkalipulver
1500 Grammen	500 Grammen doppelkohlensaures Natron,
443 " "	Chlorkalium.
943 Grammen.	

Setzt man zur Herstellung einer einfacheren Zahl dem Alkalipulver 57 Grm. Kochsalz zu, so hat man also zu 100 Pfd. Mehl

3 Zollpfund Säurepulver und 2 Pfd. Alkalipulver nöthig; zu 1 Pfd. Mehl 15 Grm. des ersteren und 10 Grm. vom andern.

Auf 100 Pfd. Zollgewicht berechnen sich:

Säurepulver	Alkalipulver
1338 Grm.	446 Grm. doppeltkohlensaures Natron,
	395 " Chlorkalium.
	841 Grm.

Um runde Zahlen zu haben, kann man dem Säurepulver 62 Grm. Stärkmehl und dem Alkalipulver 59 Grm. Kochsalz zusetzen, in welchem Fall also zu einem Pfund Mehl 14 Grm. von dem erstern und 9 Grm. von dem Alkalipulver genommen werden müssen.

Was die Anwendung des Backpulvers zur Brodbereitung betrifft, so ist die einfachste Methode die: dass man das dem Gewichte des Mehls entsprechende abgewogene Backpulver mit einer Handvoll Mehl mischt, und mittelst eines feinen Siebs in das Mehl einsiebt, während beide beim Einsieben und nachher noch sehr sorgfältig mit einander gemengt werden; von der innigen Mischung des Mehls mit dem Pulver hängt die mehr oder minder poröse Beschaffenheit des Brodes ab. Man setzt alsdann der Mischung Wasser zu, um den Teig zu bilden, formt, ohne viel zu kneten, die Laibe und schieft sie in den Ofen. Die richtige Temperatur zum Backen muss durch ein paar Backversuche ermittelt werden; ist der Ofen zu heiss, so reissen die Laibe und bekommen Kröpfe.

Das nach dieser Methode bereitete Brod ist von schönem Aussehen, aber schwerer als das gewöhnliche Bäckerbrod; das letztere ist grosbläsig und fällt durch sein grösseres Volumen mehr in die Augen.

Nach der folgenden Methode, die allerdings etwas umständlicher ist, erhält man mit dem Backpulver ein dem schönsten Bäckerbrod ähnliches Brod. Man theilt das Mehl und das zur Teigbildung erforderliche Wasser in zwei gleiche Theile, setzt der einen Hälfte Wasser das Säurepulver und der andern Hälfte Wasser das Alkalipulver zu, und röhrt von Zeit zu Zeit um. Das Wasser, welches dem Säurepulver zugesetzt wird, kann heiss sein, das andere muss kalt gehalten werden. Man knetet jetzt die eine Hälfte Mehl mit dem Säurewasser, und sodann die andere Hälfte mit der Lösung des Alkalipulvers zum Teig an, und wenn dies geschehen ist, knetet man beide Teige mit einander zusammen. Wenn die Teige zu steif werden, so setzt man etwas Wasser, bei zu weichem Teig etwas Mehl zu. Auf 100 Zollpfund Mehl hat man in der Regel 32 bis 33 Liter Wasser nöthig. Bei Anwendung dieses Verfahrens verliert der Teig kein oder nur wenig Gas. Hiebei ist die sorgfältige Mischung beider Teige von Wichtigkeit; geschieht sie nachlässig, so bekommt das Brod hie und da braune Streifen.

In Fällen, wo man keinen Sauerteig hat, und für Haushaltungen, in denen man das saure Bäckerbrod nicht liebt, liegt der Vortheil, welchen die Verwendung des Backpulvers bringt, auf der Hand; die Einwendung, dass das Brod hierdurch vertheuerzt werde, hat für den Einsichtigen wenig Gewicht; man erhält durchschnittlich 10 bis 12 Proc. mehr Brod als beim gewöhnlichen Verfahren, wodurch schon ein Theil der Ausgabe für das Backpulver gedeckt wird; aber der Hauptvortheil beruht in der grösseren Nahrhaftigkeit des damit gewonnenen Brodes, die man, um eine richtige Rechnung zu machen, mit in den Ansatz bringen muss.

Im Grossen bereitet, kann das Pfund Backpulver kaum höher als 15 bis 18 kr. kommen, und wenn man sich denkt, dass 100 Pf. Mehl nur 10 Proc. an Nährwerth dadurch gewonnen, so ist die ganze Ausgabe für das Backpulver schon im Brode gedeckt. Darüber muss man Versuche und die Erfahrung entscheiden lassen.

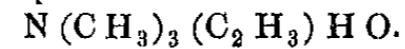
Mit der Anwendung des Backpulvers zu Küchengebäcken habe ich mich nicht weiter beschäftigt; in den Vereinigten Staaten wird übrigens das Horsford'sche Backpulver zu jeder Art von Gebäcken verwendet, am meisten im Gebrauch ist das dort im Handel vorkommende „Self raising flour,“ eine zum Brodbacken dienende Mehlsorte, welche das fertige Backpulver im richtigen Verhältniss bereits beigemischt enthält. Die Hausfrauen in New-York kaufen dieses Mehl, formen mit Wasser den Teig, und backen die Laibe in ihren gewöhnlichen Küchenöfen. Nach einer Mittheilung von meinem Freund und früheren Schüler Horsford ist im vorigen Jahr eine Million Pfund von seinem Backpulver verkauft worden; er hat seine Professur in Cambridge jetzt aufgegeben, um sich ganz der Fabrikation desselben zu widmen. Ich bin kaum zweifelhaft darüber, dass das neue Backverfahren, wenn auch erst im Verlaufe von ein paar Jahren, von der Bäckerei aufgenommen werden wird. Mit dem Ausschluss des Gähnungsprozesses fällt das Haupthinderniss hinweg, welches dem industriellen Betrieb des Bäckergewerbes entgegenstand; dieser Vortheil kann nicht hoch genug angeschlagen werden. Das Brod kann mit Hilfe des neuen Backverfahrens wie Schiffszwieback fabrikmässig bereitet werden, ähnlich wie dies in den grossen Bäckereien in Portsmouth geschieht, wo drei Arbeiter, einer am Ofen und zwei an der Knetmaschine, genügen, um 20,000 und mehr Rationen Zwieback täglich herzustellen.

Für eine Armee im Feld und für Brodbereitung auf Schiffen scheint mir dieses neue Backverfahren von besonderer Wichtigkeit zu sein, und es wäre sehr wünschenswerth, wenn die Verwaltungsbehörden von Gefängnissen und Armenhäusern in Beziehung auf die Ermittlung des Nährwerths des mit Backpulver bereiteten Brodes Erfahrungen sammeln möchten.

Meine früheren Artikel über die Brodbereitung in der Allg. Ztg. haben mir durch Anfragen um nähere Auskunft und Belehrung eine solche Fluth von Belästigungen zugezogen, dass ich, um diese in Zukunft zu vermeiden, zwei der ausgezeichneten Fabrikanten chemischer Produkte, die HH. G. C. Zimmer in Mannheim und L. C. Marquart in Bonn, veranlaßt habe, beide Pulver nach meiner Vorschrift darzustellen; nach den von ihnen empfangenen Proben ist beiden die Darstellung vortrefflich gelungen, und die Personen, welche geneigt sind, sich mit diesem neuen Backverfahren zu befrieden, dürfen sich nur an sie wenden, um sowohl das Material als eine genaue Vorschrift zu dessen Anwendung von ihnen zu bekommen.

## 2. O. Liebreich: Ueber die Oxydation des Neurins.

Durch die neuern Untersuchungen, besonders von A. Baeyer und Wurtz wurde die Identität des Neurins mit dem Sinkalin und Cholin erwiesen und dasselbe als Trimethoxyäthylammonium aufgefaßt. Meine über diesen Gegenstand aufgenommenen Untersuchungen befinden sich nicht in vollkommener Uebereinstimmung mit diesen Resultaten und ich theile daher im Folgenden kurz die Resultate meiner Untersuchung mit. Behandelt man reines Protagon, dargestellt nach meiner früher angegebenen Methode, mit Baryt-Wasser, so wird dasselbe schwer angegriffen, nach 24 Stunden erhält man eine Base, die der Vinyl Base entspricht



Das Goldsalz dieser Base lässt sich gut durch Umkristallisiren reinigen, beim Auflösen bleibt nie ein Rückstand zurück. Das frisch gefällte Platinsalz sofort aufgelöst, krystallisiert beim Verdunsten in 5 seitigen übereinander geschobenen gelben Tafeln, die sich bald trüben und beim Wiederauflösen einen in aq. unlöslichen Rückstand hinterlassen; die Lösung enthält dann das Platinsalz der Oxäthyl-Base, welche zuerst als Sinkalin von v. Babo beschrieben wurde und von Wurtz durch Einwirkung von Trimethylamin auf das Chlorhydrin des Glycols erhalten wurde. Behandelt man eine alkoholische oder ätherische Gehirn-Lösung, in der kein Protagon mehr enthalten, sondern im Wesentlichen nur Zersetzungspredkte, mit Barytwasser, so erhält man nur die letztere Base, dieselbe, welche sich reichlich aus dem Lecithin der Galle und des Eigelbes darstellen lässt. Es erklärt sich somit die Angabe A. Baeyer's, welcher zuerst ein Gemisch von

$N(C_2H_5)_3(C_2H_3)HO$  und  $N(C_2H_5)_3[(C_2H_4)(HO)]HO$  fand. B. benutzte zur Darstellung die Extracte, welche aus Gehirnen durch Extractionen mit Alkohol und Aether gewonnen waren; dieselben stellen ein Gemenge von Protagon mit seinen Zersetzungspredkten

dar, eine gelbe hygroscopische Masse. Die Umwandlung der Vinyl-Base in die Oxäthyl-Base durch Behandlung mit Platinchlorid ist der umgekehrte Vorgang, den A. W. Hofmann bei den Phosphor-Basen beobachtete. Die Vinyl-Base ist somit synthetisch bereits vor ihrer Entdeckung als Zersetzungspunkt, von A. W. Hofmann durch Einwirkung von Trimethylamin auf Aethylenbromid und nachherige Behandlung mit KHO dargestellt. Die Oxäthylbase, das Sinkalin, ist identisch mit der später von Strecker beschriebenen Base, dem Cholin, von Wurtz synthetisch dargestellt, und da für dieselbe ebenfalls der Name Neurin gebräuchlich geworden, so dürfte man passend diese Base mit dem Namen Bilineurin bezeichnen. In dem Urin lässt sich eine Base nachweisen, die ein dem Neurin sehr ähnliches Verhalten zeigt. Dieselbe konnte jedoch bis jetzt nur in sehr kleinen Quantitäten erhalten werden. Es lag die Vermuthung daher nahe, dass dieselbe ein Oxydationsproduct des Neurin sei, und wurde deshalb die Oxydation des Bilineurin versucht. Bei gemässiger Oxydation erhält man die Chlorverbindung einer Base, welcher die Formel

$$N(CH_3)_3(CH_2COOH)HO$$

zukommt. Die Chlorverbindung  $N(CH_3)_3(CH_2COOH)Cl$  krystallisiert in relativ grossen, nicht hygroscopischen Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systemes (Prof. Rammelsberg hatte die Güte sie zu messen und wird die ausführliche Mittheilung erfolgen). Die in der angegebenen Formel ausgesprochene Voraussetzung, dass in den bereits HO enthaltenen Theile der Base die Oxydation stattgefunden habe, wurde durch die Synthese bestätigt; lässt man Monochloressigsäure auf Trimethylamin einwirken, so erhält man

$$C_2O_2H_3Cl + (CH_3)_3N = (CH_3)_3N(C_2O_2H_3)Cl$$

direct die vorher angegebene Verbindung. Die Gold- und Platinsalze wurden übereinstimmend mit der direct aus Bilineurin enthaltenen Base gefunden, auch stimmt nach Herrn Prof. Rammelsberg die Krystallform des salzauren Salzes mit dem vorigen Salze überein. Der Vorgang der Synthese ist analog der Verbindung von Stoffen in der Aethylreihe, welche A. W. Hofmann bei Einwirkung von Triäthylamin auf Monochloressigsäure-Aethyläther oder der Einwirkung von Triäthylphosphin auf Monochloressigsäure beobachtete. (Das Nähtere erscheint demnächst in Virchow's Archiv für path. Anat.)

**3. C. Graebe und C. Liebermann: Ueber künstliche Bildung von Alizarin.**

Vor fast einem Jahre theilten wir der Chemischen Gesellschaft die ersten Resultate einer Untersuchung mit, die wir unternommen hatten, um die Constitution des Alizarins aufzuklären. Wir fanden damals, dass das Alizarin ein Derivat des Anthracens ist. Die Frage nach der Zusammensetzung dieses Farbstoffes war dadurch entschieden und wir in den Stand gesetzt auf Grund theoretischer Betrachtungen eine rationelle Formel für denselben aufzustellen. Gleichzeitig war damit der erste Schritt gethan, um zur künstlichen Darstellung des Alizarins zu gelangen.

Jetzt ist es uns gelückt, dieses zweite Problem zu lösen; wir haben aus dem Anthracen künstlich Alizarin dargestellt. Die Eigen-schaften des von uns gewonnenen Products, sowie die Farben, die wir mit demselben auf gebeizter Baumwolle erhielten, beweisen voll-kommen die Identität des künstlichen Alizarins mit dem aus der Krappwurzel. Wir legen Proben des sublimirten künstlichen Farbstoffs sowie Muster damit gefärbten Kattuns der Gesellschaft vor. — Die Methoden, die zu obigem Resultate geführt haben und die wir später beschreiben werden, bestätigen die Richtigkeit der von uns früher für Alizarin aufgestellten rationellen Formel.

Von welcher Wichtigkeit unsere Entdeckung für die Krappindustrie sein wird, wenn es gelingt dieselbe technisch verwendbar zu machen, brauchen wir nicht ausführlich hervorzuheben. Der enorme Verbrauch von Krapp in der Kattundruckerei, die grossen Strecken fruchtbaren Bodens, die zu dessen Anbau nöthig sind, sprechen hinreichend klar für die Bedeutung, welche ein neuer Industriezweig erlangen würde, der auf der künstlichen Darstellung des Alizarins aus einem Bestand-theil des Steinkohlentheeröls beruht.

**Correspondenzen.**

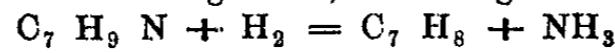
**4. Ch. Friedel d. d. Paris, den 8. Januar 1868.**

Der Augenblick ist für den Anfang der Correspondenz, welche die Deutsche Chemische Gesellschaft mir gütigst übertragen hat, nicht sehr günstig. Die letzte Sitzung der „Société chimique de Paris“ liegt schon zu weit zurück, als dass der grösste Theil der darin gemachten Mittheilungen noch Interesse haben könnte, die meisten sind bereits der Akademie der Wissenschaften unterbreitet und in den „Comptes

rendus" veröffentlicht. Die Montagssitzung der Akademie ist fast ausschliesslich von Wahlen in Anspruch genommen worden.

Da Sie mich nun beauftragt haben, Ihnen nichts zu schicken, was schon in den Comptes rendus oder dem Bulletin enthalten ist, so befindet sich mich einigermaßen in Verlegenheit. Ich hoffte Ihnen Mittheilungen über Arbeiten der Herren Berthelot und Wurtz, welche mir versprochen waren, machen zu können, aber beide sind noch nicht vollständig beendet.

In Erwartung der wichtigen Arbeit des Herrn Berthelot, welche ich Ihnen bald zu senden hoffe, bin ich von diesem Gelehrten ermächtigt, der Deutschen Chemischen Gesellschaft die Resultate mitzutheilen, die er beim Studium des Pseudotoluidins von Rosenstiel erhalten hat. Diese Base hat, bei der Behandlung mit Jodwasserstoff bei 250 bis 280° unter denselben Bedingungen, die Berthelot früher angegeben hat, dasselbe Toluol geliefert, wie das gewöhnliche Toluidin.



Dieses Toluol, in Nitrotoluol und die Base übergeführt, hat sowohl Toluidin als Pseudotoluidin gegeben, ganz wie das Toluol aus dem Steinkohlentheeröl. Das reine Pseudotoluidin hat Toluol gegeben, das nur mit wenig Benzol gemischt war. Dieses Toluol, in Nitrotoluol und die Base übergeführt, verhielt sich ganz ebenso, es entstand ein Gemisch von Toluidin und Pseudotoluidin. Das Toluol, das durch eine rothglühende Röhre geleitet war, so wie das durch Zersetzung des Xylols erhaltene und das aus dem Tolubalsam dargestellte, verhielten sich ebenso, es schienen sich bei allen die beiden Basen zu bilden.

Es scheint mir, dass sich die Isomerien der beiden Toluidine ebenso erklären lassen, wie die der beiden Monochlor- und Monobrombenzole.

Um noch auf die Sitzung der Société chimique vom 18. December zurückzukommen, so haben die Herren Gautier, de Clermont, Tollens, Silva Arbeiten eingebracht, die sich in den Comptes rendus vom 21. December finden.

Herr Bourgoin hat angezeigt, dass er sich mit dem Studium der Elektrolyse der Ammoniak- und Alkaloidsalze beschäftige; er hat dabei gefunden, dass das schwefelsaure Ammoniak sich gerade so wie das schwefelsaure Kalium zersetzt. Diese Beobachtung erscheint mir weder neu noch merkwürdig. Interessanter scheinen die Resultate zu sein, die er bei den Alkaloiden erhalten hat; der am positiven Pole ausgeschiedene Sauerstoff wirkt auf die Alkaloiden ähnlich wie Salpetersäure, wenigstens nimmt man um den positiven Pol Färbungen wahr, welche an die der Alkaloiden erinnern. Vorläufig hat Hr. Bourgoin nur diese Beobachtungen mitgetheilt und wird später darauf zurückkommen.

Ihr Correspondent hat einen Vortrag über Propylallylen gehalten (siehe Compt. rend. vom 14. Decbr. No. 24) und ferner die Resultate eines Vergleichs der Messungen von Descloizeaux an den Bichlorbenzol-Krystallen (siehe Thesen des Herrn Jungfleisch p. 94, bei Gauthier-Villars 1868 und Annales de Chim. et de Phys. [4] T. XV p. 255) mit älteren eigenen Messungen an Bibrombenzol-Krystallen von Couper, mitgetheilt. Der Isomorphismus dieser beiden Verbindungen ist durch die Resultate der Winkelmessungen festgestellt:

Bichlorbenzol	Bibrombenzol
$m : m$ (Flächen des Prismas) = $46^\circ 30'$	$44^\circ 24'$
$p : h'$ (Endfläche und Abstumpfung der vorderen Prismenkante) = $112^\circ 33'$	$112^\circ 44'$
$m : h'$ = $113^\circ 15'$	$111^\circ 14'$
$p : m$ (berechnet) = $98^\circ 41'$	$98^\circ 26'$

Endlich sei mir noch gestattet, einige Beobachtungen über die Einwirkung des elektrischen Funkens auf Silicium bei Gegenwart von Wasserstoff und über die des Induktionsfunkens auf Silicium-Wasserstoff hinzuzufügen.

Es sind bei einem Versuche, den ich gemeinschaftlich mit Herrn Ladenburg machte, in: Innern eines Rohres zusammengebalte Massen von Silicium erhalten worden. Zwei dieser Ballen wurden dazu benutzt, den Versuch mit diesem Körper zu wiederholen, welcher Herrn Berthelot durch direkte Synthese von Kohlenstoff und Wasserstoff Acetylen gegeben hat.

Das Silicium leitete die Elektricität sehr gut und die Funken schlügen zwischen den Polen über, während sich von Zeit zu Zeit Brücken von geschmolzenem Silicium bildeten, die abgebrochen werden mussten. Silicium-Wasserstoff scheint sich dabei nicht gebildet zu haben. Der elektrische Funke des Induktionsapparates zersetzt reinen oder nahezu reinen Silicium-Wasserstoff sehr rasch, indem sich Silicium in Form eines hellbraunen Schnees absetzt. Nach 2 Stunden war das rückständige Gas im ersten Falle reiner Wasserstoff, im zweiten enthielt dasselbe noch etwa 0,1 Silicium-Wasserstoff. Dieser Versuch bestätigt den vorhergehenden und zeigt, daß wenig Aussicht vorhanden ist, Silicium-Wasserstoff unter den Bedingungen zu bilden, unter denen das Acetylen entsteht.

## Mittheilungen.

### 5. C. Rammelsberg: Bemerkungen zu den Angaben von Lautsch und Fernlund über die Perjodate.

Meine Untersuchungen über die überjodsäuren Salze hatten eine möglichst vollständige Kenntniß der bierauf bezüglichen Thatsachen zum Zweck, wie dies aus den kürzeren Mittheilungen (diese Berichte I. No. 7 und 8 und 12) und der ausführlichen Abhandlung (Poggend. Ann. Bd. 134, S. 368, 499) sich ergiebt.

Nach vollendeter Arbeit ersah ich, dass inzwischen zwei andere Chemiker sich mit denselben Verbindungen beschäftigt und ihre Resultate publicirt hatten, nämlich Lautsch \*) und Fernlund \*\*).

Der Erstgenannte hat die freie Säure, das normale Kalisalz, das normale und halbbasische Natronsalz, die Silbersalze und je ein Salz von Ba, Pb, Cu, Co, Hg und Hg studirt, während Fernlund sich auf die Silbersalze beschränkt hat.

Magnus und Ammermüller haben das orangerothe normale Silbersalz  $\text{AgJO}_4$ , das gelbe halbüberjodsäure Silber  $\text{Ag}^4\text{J}_2\text{O}_9 + 3 \text{aq}$ . und das braunrothe  $\text{Ag}^4\text{J}_2\text{O}_9 + \text{aq}$ . entdeckt, und ich habe denselben das schwarzbraune fünftelüberjodsäure Salz  $\text{Ag}^5\text{JO}_6$  hinzugefügt.

Nun hat Fernlund ein orangefarbiges normales Salz mit 1 Mol. Wasser erhalten, von dem er sagt, es krystallisire in hexagonalen Prismen, ohne Messungen mitzutheilen. Seine Angaben beschränken sich überhaupt darauf, dass es bei  $100^\circ$  nichts, bei  $125^\circ$  2,64 pCt., bei  $140^\circ$  6,08 pCt. am Gewicht verliere, während die Verbindung  $\text{AgJO}_4 + \text{aq}$ . 5,68 pCt. Wasser voraussetzt.

Ich habe bei vielfältigen Darstellungen des normalen Silbersalzes nie etwas anderes als die wasserfreien orangerothen Quadratoktaeder erhalten, will aber daran erinnern, dass die Perjodate des Silbers in höherer Temperatur zu Jodaten werden.

Das orangefarbige  $\text{AgJO}_4$  verlor

bei	$135^\circ$	0,4	pCt.
-	$150^\circ$	3,2	-
-	$165^\circ$	3,7	-
-	$175^\circ$	6,1	-

d. h. bei  $150^\circ$  hatte sich 56,6  $\text{AgJO}_3$  gebildet, und bei  $175^\circ$  war alles Perjodat verschwunden (berechneter Verlust 5,35 pCt.), wie die weisse Farbe und das Verhalten zu  $\text{HNO}_3$  bestätigte.

\*) Journ. f. pr. Chem. Bd. 100, S. 65.

\*\*) Ebendas. a. d. Oefversigt 1866, No. 7 und 8.

In dem gelben Halb-Perjodat, welches nach den Versuchen der Entdecker und den meinigen 3 Mol. Wasser enthält, will Fernlund vier gefunden haben. Nun ergiebt ein Vergleich beider Formeln:

$\text{Ag}^4 \text{J}^2 \text{O}^9 + 3 \text{ aq.}$			$\text{Ag}^4 \text{J}^2 \text{O}^9 + 4 \text{ aq.}$		
$4 \text{ Ag} = 432 = 48,87$	$2 \text{ J} = 254 = 28,73$	$9 \text{ O} = 144 = 16,29$	$432 = 47,90$	$254 = 28,16$	$76,06$
$3 \text{ aq.} = 54 = 6,11$			$144 = 72 = 7,98$		
$884$	$100.$		$902$	$100.$	

Fernlund fand bei  $100^{\circ}$  einen Verlust = 4,22 pCt., bei  $125^{\circ}$  = 6,58 pCt. Seine Formel wird dadurch von selbst widerlegt.

Nach Lautsch wird halbüberjodsaures Natron,  $\text{Na}^4 \text{J}^2 \text{O}^9 + 3 \text{ aq.}$ , bei Behandlung mit überschüssigem salpetersaurem Silber sogleich geschwärzt. Aus dem entstandenen Silbersalz erhielt er in 7 Versuchen 56,21—57,66, im Mittel 56,87 pCt. Silber, und 26,18—27,08, im Mittel 26,53 pCt. Jod, was einem Zweifünftel-Perjodat,  $\text{Ag}^{10} \text{J}^4 \text{O}^{19}$  entspricht:

$10 \text{ Ag} = 1080 = 57,08$
$4 \text{ J} = 508 = 26,85$
$19 \text{ O} = 304 = 16,07$
$1892 = 100.$

Behandelt man das Natronsalz in der Kälte mit einer Silberlösung so wird es sogleich braunschwarz. Filtrirt man nach längerem Stehen und wäscht den Inhalt des Filtrums kalt aus, so reagirt das Filtrat dauernd stark sauer. Diese Reaction ist erst nach mehreren Tagen fast unmerklich, und es wurde das Salz in diesem Zustande an der Luft getrocknet. Es verlor unter  $150^{\circ}$  nichts. 2,757 gaben beim Schmelzen 2,407, welche in verdünnter Salpetersäure 0,866 Jod-silber hinterliessen. Hieraus folgt, dass es Fünftel-Perjodat  $\text{Ag}^5 \text{JO}^6$ , war.

Berechnet:	Gefunden:
$\text{Ag} = 56,61$	$55,90$
$\text{AgJ} = 30,81$	$31,41$
$87,42$	$87,31$

Dieses Resultat ließ sich voraussehen, denn ich habe gezeigt, dass alle Perjodate des Silbers durch Wasser in das basischste und in freie Säure zersetzt werden.

Wenn Fernlund also durch Kochen des gelben Halbperjodats mit Wasser ein krystallinisches schwarzbraunes Silbersalz erhielt, welches 15,38 pCt. Sauerstoff gab und 60,93 pCt. Silber enthielt, und es demzufolge für Drittelp-Perjodat,  $\text{Ag}^3 \text{JO}^5$ , erklärt, so würde er durch längeres Kochen  $\text{Ag}^5 \text{JO}^6$  erhalten haben, und es ist durch die Versuche beider Chemiker die Ansicht nicht widerlegt, dass

diese intermediären Salze Gemenge von  $\text{Ag}^4\text{J}^2\text{O}^9$  und  $\text{Ag}^5\text{JO}^6$  seien.

Ferner hat Lautsch angegeben, dass eine Auflösung von halb-überjodsaurem Silber in Salpetersäure beim Neutralisiren mit Ammoniak einen schwarzen Niederschlag giebt, der beim Stehen krystallinisch wird, eine Verbindung, die auch aus dem gelben Silbersalze direct durch Ammoniak sich bilde. Da er aus diesem wasserfreien Salze im Mittel 66,88 Ag, 19,93 J und 13,63 O erhielt, so betrachtet er den Körper als ein Viertel-Perjodat,  $\text{Ag}^8\text{J}^2\text{O}^{11}$  (berechnet 66,77 Ag, 19,63 J und 13,60 O).

Setzt man zur salpetersauren Auflösung von überjodsaurem Silber wenig Ammoniak, so schlägt sich gelbes  $\text{Ag}^4\text{J}^2\text{O}^9$  + 3 aq. nieder. Vermehrt man den Zusatz des Ammoniaks, so wird der Niederschlag dunkler, braun bis schwärzlich.

Ich habe in einem Versuche (I) so viel Ammoniak zugesetzt, dass die Flüssigkeit neutral war. Der Niederschlag war getrocknet braun. 2,044 verloren bis  $150^\circ$  nur 0,015 Feuchtigkeit und gaben beim Schmelzen 1,763, die ir. Salpetersäure 0,892 AgJ hinterliessen.

In einem anderen Versuche (II.) war das Filtrat schwach alkalisch, der getrocknete Niederschlag dunkler. 2,37 gaben 0,012 Feuchtigkeit, beim Schmelzen 2,043 Rückstand, und 0,878 AgJ aus demselben.

Also:

	I.	II.
Ag	42,94	49,40
AgJ	$\frac{43,96}{86,90} = 20,2$	$\frac{37,24}{86,64} = 17,11$

Die Silbermengen verhalten sich in:

$$\text{I.} = 1 : 2,145 \quad \text{II.} = 1 : 2,89.$$

Es würden also, wenn man 1 : 2 und 1 : 3 annähme, die Salze

$$\begin{aligned} \text{Ag}^3\text{JO}^5 &= \text{Drittel-} \} \text{Perjodat} \\ \text{und Ag}^8\text{J}^2\text{O}^{11} &= \text{Viertel-} \} \end{aligned}$$

erhalten sein. Beide aber geben an Wasser Ueberjodsäure ab, und werden schliesslich zu  $\text{Ag}^5\text{JO}^6$ , so dass ich ihre Selbständigkeit sehr bezweifle und sie vielmehr für Gemenge von Halb- und Fünftel-Perjodat halte.

Ueber die Alkalosalze enthält die Abhandlung von Lautsch nichts Neues außer der Angabe, das normale Natronsalz kry stallisire aus der Auflösung des basischen in der freien Säure mit 2 Mol. Wasser, wie schon Langlois angegeben hatte. Magnus und Ammermüller hatten blos das wasserfreie Salz beschrieben, ich

habe dies und das Hydrat mit 3 aq. krystallographisch und chemisch untersucht.

NaJO <sup>4</sup> + 2 aq.			
Na	23	=	9,2
J	127		50,8
4O	64		25,6
2 aq.	36		14,4
			40,0
	250		100.

Lautsch bemerkte, das Salz verliere bei 140—150° 14,5 pCt. Wasser, beim Glühen aber 39,8 pCt. Wasser und Sauerstoff.

Langlois fand 14,47 und 37,2 pCt.

Von den Erdsalzen ist blos des schon von Langlois beschriebenen Salzes Ba<sup>2</sup>J<sup>2</sup>O<sup>9</sup> + 3 aq. Erwähnung gethan.

Das Bleisalz gab die von Langlois und von mir erhaltenen Resultate.

Von den drei Kupfersalzen, welche ich beschrieben habe, führt Lautsch nur das Viertel-Perjodat mit 1 Mol. Wasser an, was schon Langlois beschrieb, während ich ein Hydrat mit 7 aq. erhalten habe. Es soll beim Glühen reines CuO hinterlassen, was meinen Erfahrungen nicht entspricht.

In dem gelben Quecksilberoxydulsalz fand Lautsch 81,78 pCt. Metall; ich habe 80,37 gefunden. Vielleicht ist es ein Fünftel-Perjodat, wie Lautsch annimmt:

Hg <sup>5</sup> J <sup>2</sup> O <sup>12</sup>	gef.:	Hg <sup>4</sup> J <sup>2</sup> O <sup>11</sup>
5 Hg = 2000 = 80,13	L.	R.
2 J 254 10,38		12,07
12 O 192 9,49		8,67
2446 100.		100.

Seltsam ist die Behauptung von Lautsch, Quecksilberchlorid reagire nicht auf überjodsäure Alkalien, während dadurch ein orangefarbenes Doppelsalz gefällt wird. Aus dem Nitrat und Na<sup>4</sup>J<sup>2</sup>O<sup>9</sup> erhielt er das auch von mir direct dargestellte Hg<sup>5</sup>J<sup>2</sup>O<sup>12</sup>.

Das aus CoSO<sup>4</sup> und Na<sup>4</sup>J<sup>2</sup>O<sup>9</sup> von Lautsch erhaltene gelbgrüne Kobaltsalz, für welches er die Formel Co<sup>7</sup>J<sup>4</sup>O<sup>21</sup> + 18 aq. giebt, ist im höchsten Grade fraglich, und ich halte es für ein basisch jodsäures Kobalt.

Am auffallendsten erscheinen aber die Erfahrungen in Betreff der Säure selbst, deren Krystalle an der Luft schneller als über Schwefelsäure verwittern sollen, und bei 200—210° alles Wasser und einen Theil Sauerstoff unter Zurücklassung von J<sup>2</sup>O<sup>5</sup> verlieren. Ich verweise auf meine Versuche, wonach die Säure nicht verwittert, und schon bei 130—140° sich in J<sup>2</sup>O<sup>5</sup> verwandelt.

## 6. A. Baeyer: Ueber die Reduction aromatischer Körper.

In der Sitzung vom 8. Juni 1868 habe ich mitgetheilt, dass Phosphoniumjodür beim Erhitzen reducirend auf die Homologen des Benzols einwirkt, während das Benzol selbst unangegriffen bleibt. Dies Verhalten macht es wahrscheinlich, dass die Gegenwart der Methylgruppe die Aufnahme von Wasserstoff erleichtert, indem durch den Eintritt derselben das damit verbundene durch 2 Affinitäten an einander gekettete Kohlenstoffpaar leichter durch Wasserstoff reducirt wird.

Wenn diese Anschauung richtig ist, muss das Mesitylen 6 Atome Wasserstoff aufnehmen, da man, wie ich an einem anderen Ort gezeigt habe, nach seiner Entstehung aus dem Aceton annehmen muss, dass in demselben 3 Methylgruppen mit 3 verschiedenen  $C=C$ -Gruppen verbunden sind. In der That wirkt Phosphoniumjodür auch in dieser Weise auf das Mesitylen, es wird sehr leicht bei  $280^{\circ}$  reducirt und dieses geht in einen Kohlenwasserstoff  $C_9 H_{18}$  über, der also 6 H mehr enthält und bei  $138^{\circ}$  siedet, während das Mesitylen bei  $163^{\circ}$  kocht.

Berthelot hat bekanntlich bei dem Studium der Einwirkung concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Kohlenwasserstoffe von den mei- nigen abweichende Resultate erhalten, indem er fand, dass das Benzol ebenso wie die Homologen bis zu Kohlenwasserstoffen der Gruben- gasreihe reducirt werden. In der ersten Mittheilung sprach ich die Vermuthung aus, dass Berthelot diese Resultate in Folge einer sehr hohen Temperatur erhalten hätte. Dies ist aber nicht der Fall, da er bei den zahlreichen im Laufe des Jahres 1868 veröffentlichten Versuchen immer nur bis  $280^{\circ}$  erhitzt hat, und ich diese Temperatur auch bei den Versuchen mit Phosphoniumjodür angewendet habe. Der Grund, weshalb die Jodwasserstoffsäure in wässriger Lösung stärker reducirt als das Phosphoniumjodür, muss also wo anders liegen, und ich glaube, dass die Anwesenheit von freiem Jod bei Berthelot's Versuchen daran Schuld ist. Es scheint dies gewiss zuerst unwahr- scheinlich, da freies Jod sonst grade oxydirenkt wirkt; wenn man aber bedenkt, dass das Jod sich ähnlich wie das Chlor zu dem Benzol vorübergehend hinzuaddiren und so gewissermassen den Platz für den Wasserstoff öffnen könnte, so gewinnt diese Vermuthung an Wahr- scheinlichkeit.

Nächste Sitzung am 25. Januar.

Alphabetisches Verzeichniss  
der  
**Mitglieder**  
der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin.  
am 1. Januar 1869.

**I. Ehren-Mitglieder.**

Bunsen, R., Geh. Rath und Professor, Heidelberg.  
Dumas, J., Sénateur, membre de l'Institut, Paris, Rue St. Dominique.  
Graham, Th., Master of the Mint, London, Gordon Square 4.  
Kolbe, Hermann, Professor der Chemie, Leipzig.  
Kopp, Hermann, Hofrat, Professor der Chemie, Heidelberg.  
Liebig, J. Freiherr von, Geh. Rath und Prof., München.  
Wöhler, F., Geh. Rath und Professor, Göttingen.

**II. In Berlin wohnende Mitglieder.**

Ador, E., Stud. chem. aus Genf, Taubenstr. 45.  
Amende, R., Fabrikbesitzer, Müllerstr. 146.  
Aron, J., Färbereibesitzer, Gr. Hamburgerstr. 22 u. 23.  
Atcherly, R., Schiffbauerdamm 3.  
Augustin, H. W. T., Apotheker, Leipzigerstr. 74.  
Baerwald, C. F., Director, Holzmarktstr. 6 u. 7.  
Baeyer, A., Professor, Matthäikirchstr. 23.  
Bareiss, R., Stud. chem., Friedrichstr. 132.  
Barkowski, L., Fabrikant chemischer Producte, Köpnickestr. 112.  
Basarow, A., Dr. phil., Dorotheenstr. 60.  
Behrend, F., Chemiker, Stralauerstr. 15.  
Beringer, A., Fabrikbesitzer, Charlottenburg.  
Beyrich, F., Fabrikbesitzer, Linienstr. 114.  
Borgmann, C., Stud. chem., Marienstr. 9.  
Brix, W., Dr. phil., Johannisstr. 10.  
Buff, H. L., Docent, Kanonierstr. 2.  
Buff, H., Dr. phil., Assistent am Universitäts - Laboratorium.  
Georgenstr. 34 — 36.  
Bulik, C., Dr. phil., Assistent am Universitäts - Laboratorium.  
Georgenstr. 34 — 36.  
Burg, O., Dr. phil., Schönhauser Allee 57.  
Carstanjen, E., Dr. phil., Lindenstr. 30.  
Caspari, P., Dr. phil., Adr. Herrn Joh. H. Caspari, Neue  
Friedrichstr. 28.  
Cochius, H., Dr. phil., Lehrer, Potsdamerstr. 140.  
Cohn, W., Dr. phil., Martinickendorf bei Moabit.

Czumpelik, E., Ziegelstr. 23.  
 Darmstädter, L., Dr. phil., Dorotheenstr. 82.  
 Dunklenberg, R., Stud., Dorotheenstr. 85.  
 Eghis, A., Mittelstr. 54.  
 Eichhorn, H., Professor, Behrenstr. 28.  
 Erdmann, E. O. H., Docent, Schmidtstr. 18.  
 Erdmann, C. H., Professor, Luisenstr. 56.  
 Filehne, W., Dr. med., Charlottenstr. 58.  
 Filly, C., Dr. phil., Neue Rosstr. 11.  
 Finkener, R., Docent a. d. Königl. Berg-Akademie, Dorotheenstr. 91.  
 Fleischer, M., Professor, Kesselstr. 17a.  
 Freese, C., Dr. phil., Kl. Alexanderstr. 29.  
 Fröhling, R., Fabrikbesitzer, Prinzen-Allee 2—4.  
 Gabba, E., Dr. phil. aus Mailand, Mittelstr. 12.  
 Goldschmidt, M., Dr. phil., Sigismundstr. 3.  
 Goldschmidt, Th., Fabrikbesitzer, Planufer 93.  
 Graebe, C., Dr. phil., Mittelstr. 44.  
 Gröner, J., Köpnickestr. 112.  
 Grothe, H., Dr. phil., Rummelsburg bei Berlin.  
 Grüne, W., Chemiker, Lottumstr. 4.  
 Heffter, L., Dr. phil., Fabrik-Director, Köpnickestr. 159a.  
 Heintzel, C., Dr. phil., Kl. Frankfurterstr. 17.  
 Hermes, O., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Ritterstr. 35.  
 Herzog, G., Dr. phil., Arcanist d. Kgl. Porz.-Manuf., Leipzigerstr. 4.  
 Hofmann, A. W., Professor, Dorotheenstr. 10.  
 Hüssener, H., Dr. phil., Blumes-Hof 4.  
 Jacobsen, E., Dr. phil., Invalidenstr. 66d.  
 Jaffé, R., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Charlottenburg, Salzufer.  
 Kayser, C. W., Fabrikbesitzer, Martinikenfelde bei Moabit.  
 Keferstein, C., Apotheker, Kommandantenstr. 44.  
 Kerl, B., Professor an der Berg-Akademie, Friedrichstr. 242.  
 Knop, C. A., Dr. phil., Mittelstr. 42.  
 Krämer, G., Assistent am Universit.-Laboratorium, Georgenstr. 34—36.  
 Kunheim, H., Dr. phil., Lindenstr. 26.  
 Kunheim, L. A. H., Dr. phil., Commerzienrath, Lindenstr. 26.  
 Lasard, A., Dr. phil., Blumes-Hof 16.  
 Laspeyres, H., Dr. phil., Genthinerstr. 1.  
 Lieber, K., Fabrikbesitzer, Charlottenburg.  
 Liebermann, C., Dr. phil., Unter den Linden 6 u. 7.  
 Liebreich, O., Dr. med., Docent, Marienstr. 7.  
 Lindener, Chemiker, Chausseestr. 21.  
 Lomax, R., Fabrikbesitzer, Köpnick.  
 Ludwig, E., Dr. phil., Privat-Docent aus Wien, Stralauerstr. 16.  
 Lüders, J., Chemiker, Marienstr. 16.

**Magnus, G.**, Geh. Reg.-Rath Prof., Am Kupfergraben 7.  
**Marasse, S.**, Stud. chem., Lennéstr. 7.  
**Marggraff, A.**, Apotheker, Rosenthalerstr. 47.  
**Martius, C. A.**, Dr. phil., Fabrikbesitzer, Rummelsburg bei Berlin.  
**Mendelssohn-Bartholdy, P.**, Dr. phil., Fabrikbesitzer, Leipzigerpl. 9.  
**Meyer, C. W.**, Hütteningenieur, Schlesischestr. 18 u. 19.  
**Meyer, Emil**, Dr. phil., Landsbergerstr. 85.  
**Meyer, R.**, Dr. phil., Bauhofstr. 2.  
**Meyer, V.**, Dr. phil., Köpnickstr. 20.  
**Mitscherlich, C. G.**, Geh.-Rath Prof., Jägerstr. 14.  
**Müller, E.**, Dr. phil., Königin-Augustastr. 8.  
**Naunyn, B.**, Docent, Askanischer Platz 4.  
**Oppenheim, A.**, Docent, Hohenzollernstr. 6.  
**Ostermann, C. M.**, Fabriks-Director, Köpnick.  
**Philipp, J.**, Dr. phil., Assistent, Wollankstr. 22.  
**Pinner, A.**, Dr. phil., Assistent am Universitäts-Laboratorium,  
Georgenstr. 34—36.  
**Rammelsberg, C.**, Professor, Ritterstr. 36.  
**Reichenheim, G.**, Dr. phil., Thiergartenstr. 19.  
**Reichert, G.**, Fabrikbesitzer, Hagelsbergerstr. 6.  
**Reimann, M.**, Docent a. d. Gewerbe-Akademie, Schützenstr. 30.  
**Riess, J.**, Stud. phil., Spandauerstr. 81.  
**Rohrbeck, W. J.**, Apotheker, Königgrätzerstr. 112.  
**Rose, G.**, Geh. Reg.-Rath Prof., Mohrenstr. 13 u. 14.  
**Rosenthal, J.**, Professor, Friedrichstr. 153a.  
**Rosenthal, G.**, Dr. phil., Organ. Laborator der Gewerbe-Akademie.  
**Rüdorff, F.**, Dr. phil., Lehrer, Annenstr. 58.  
**Rütgens, J.**, Fabrikbesitzer, Halleschestr. 19.  
**Sackur, H.**, Dr. phil., Fabrikbesitzer, Schiffbauerdamm 16.  
**Schacht, C.**, Dr. phil., Apotheker, Friedrichstr. 153a.  
**Schacht, J. E.**, Medicinalrath, Matthäikirchstr. 16.  
**Scheibler, C.**, Dr. phil., Alexandrinenstr. 24.  
**Schellbach, P.**, Dr. phil., Mariannenplatz 6.  
**Schering, E.**, Fabrikbesitzer, Chausseestr. 21.  
**Schneider, E. R.**, Professor, Georgenstr. 25.  
**Schober, J.**, Mechaniker, Adalbertstr. 35.  
**Schroeder, H.**, Dr. phil., Neue Jacobstr. 26.  
**Schultzen, O.**, Dr. med., Docent, Matthäikirchstr. 25.  
**Schwalbe, B.**, Dr. phil., Grossbeerenstr. 5.  
**Sell, E.**, Assistent am Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34—36.  
**Senteck, W.**, Photograph, Unter den Linden 6a.  
**Sonnenschein, F. L.**, Docent, Bauhof 2.  
**Stahlschmidt, C.**, Docent a. d. Gewerbe-Akademie, Schmidtstr. 5.  
**Stedingk, A. von**, Oberstlieutenant a. D., Königgrätzerstr. 23.

Steffenhagen, J., Stud. chem., Linienstr. 140.  
 Stephan, O., Fabrikbesitzer, Eisenbahnstr. 19.  
 Stork, Colorist, Schönweide bei Köpnick.  
 Ulrich, K., Dr. phil., Assistent, Friedrichstr. 104a.  
 Vogel, H., Dr. phil., Lehrer an der Königl. Gewerbe-Akademie,  
     Krausnickstr. 8.  
 Wagner, R., Stud. chem., Dorotheenstr. 11.  
 Wartenberg, E. L. A., Lindenstr. 26.  
 Weber, R., Professor, Louisestr. 50.  
 Weigert, M., Dr. phil., Friedrichstr. 130.  
 Wichelhaus, H., Docent a. d. Universität, Georgenstr. 33.  
 Wolff, F., Stud., Dorotheenstr. 70.  
 Ziurek, O., Dr. phil., techn. Chemiker, Oranienstr. 127.

### III. Auswärtige Mitglieder.

Anders, E., Zuckerfabrikant, Alt-Ranft bei Freienwalde a. O.  
 Arendt, R., Dr. phil., Leipzig.  
 Barth, L. von, Professor, Innsbruck.  
 Bayer, A., Lissabon, Laboratorium des Hrn. Prof. Lourenço.  
 Becker, T., Chemiker, Letschin.  
 Bender, Dr. phil., Apothekenbesitzer, Coblenz.  
 Berendt, M., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Schönefeld bei Leipzig.  
 Birner, H., Dr. phil., Director der agricultur-chem. Versuchs-Station,  
     Regenwalde i. P.  
 Bodebender, H., Dr. phil., Mescherin bei Tantow.  
 Bruckner, Apotheker, Burg auf Fehmarn.  
 Brüning, A., Dr. phil., Höchst bei Frankfurt a. M.  
 Buchanan, J., Universitäts-Laboratorium, Poppelsdorf bei Bonn.  
 Buchner, L. A., Dr. phil., Professor der Pharmacie, München.  
 Clermont, P. de, Chemiker, Paris, 14 Rue de l'Université.  
 Cossa, A., Dr. phil., Prof. der Chemie und Director des technischen  
     Instituts, Udine.  
 Czermak, F., Docent, Brünn.  
 Dehn, F., Dr. phil., Chemiker der Zuckerfabrik Bredow bei Stettin.  
 Deichsel, T., Dr. phil., Betriebsingenieur, Horst b. Steele (Westph.).  
 Delbrück, Dr. phil., Director einer Cementfabrik, Züllchow b. Stettin.  
 Dichtl, Dr. phil., Höchst bei Frankfurt a. M.  
 Dreher, Dr. phil., Greifswald.  
 Dürre, M., Fabrikbesitzer, Magdeburg.  
 Eller, A., Mannheim.  
 Engler, C., Docent, Halle a. S.  
 Erlenmeyer, E., Professor, München.  
 Fabian, C., Dr. phil., Stuttgart.  
 Fischer, E., Dr. phil., Prorektor, Guben.

Frank, A., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Stassfurt.  
 Fresenius, R., Professor, Wiesbaden.  
 Friedel, C., Conservateur à l'école des mines, Paris.  
 Fritzsche, von, Professor, Kaiserl. Russ. Staatsrath, St. Petersburg.  
 Fuchs, C. W. C., Professor, Heidelberg.  
 Fumouze, V., Dr. med., Paris, Faubourg St. Denis 78.  
 Gauhe, Fr., Dr. phil., Adr. Charles Tennant & Co., Hebburn  
     near Gateshead on Tyne.  
 Gautier, A., Chemiker, Laboratoire de l'École de médecine, Paris.  
 Geyger, A., Dr. phil., Fabrik-Director, St. André bei Lille.  
 Glaser, C., Dr. phil., Universit.-Laborat., Bonn.  
 Greiff, Dr. phil., Cöln, Burlich 16.  
 Griess, P., F.R.S., Burton o. Trent.  
 Grüneberg, H., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Kalk bei Cöln.  
 Haarhaus, A., Dr. phil., Elberfeld.  
 Hasenclever, Dr. phil., Director, Aachen.  
 Hasenclever, R., Betriebs-Director der Rhenania, Stolberg b. Aachen.  
 Heiden, E., Dr. phil., Director der chem. Versuchs-Station Pommeritz  
     bei Bautzen.  
 Henneberg, Professor, Weende bei Göttingen.  
 Heuer, H., Fabrikbesitzer, Cotta bei Dresden.  
 Hittorf, W., Professor, Münster.  
 Hoffmann, A., Dr. phil., Chem. Fabrik d. Hrn. Dr. L. Marquardt,  
     Bonn.  
 Hoffmann, R., Dr. phil., Marienberg bei Bensheim.  
 Holdmeyer, A., Dr. phil., Universit.-Laborat., Bonn.  
 Honigmann, H., Chemiker, Holzappel b. Laurenburg R.-B. Wiesbaden.  
 Horstmann, Dr. phil., Privat-Docent, Heidelberg.  
 Hübner, B., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Rehmsdorf bei Zeitz.  
 Hüfner, G., Dr. med., Heidelberg, westl. Hauptstr. 31.  
 Huppert, H., Dr. phil., Leipzig.  
 Husemann, Professor an der polytechnischen Schule, Chur.  
 Jablonski, Dr. phil., Rittergutsbesitzer, Muschten bei Schwiebus.  
 Juncker, Director, Saarau in Schlesien.  
 Kaiser, C. G., Prof. der Technologie, München.  
 Kalle, W., Dr. phil., Bieberich bei Wiesbaden.  
 Kessler, Dr. phil., Iserlohn.  
 Koechlin, H., Mülhausen (Elsass.)  
 Kraut, K., Prof. a. d. Polytechn. Schule, Hannover.  
 Kremer, A., Dr. phil., Lehrer an der Gewerbeschule, Stettin.  
 Kühne, W., Professor, Amsterdam, Kalverstraat 38.  
 Kühtze, Dr. phil., Apotheker, Crefeld.  
 Küpke, O., Chemiker, Loos bei Lille.  
 Kulmiz, P. von, Dr. phil., Fabrik-Director, Saarau in Schlesien.

Ladenburg, Docent, Heidelberg, Theaterstr. 4.  
 Landauer, J., Manchester, Thornciffe Grove 4, Oxford Road.  
 Lauth, C., Chemiker, Paris, Rue fleurus 31.  
 Lehmann, Joh., Apotheker, Rendsburg.  
 Leonhardt, A., Höchst bei Frankfurt a. M.  
 Lieben, A., Professor, Turin.  
 Limprecht, H., Professor, Greifswald.  
 Lippmann, E., Docent, Wien.  
 Lossen, C. A., Dr. phil., Creuznach.  
 Lucius, E., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Höchst bei Frankfurt a. M.  
 Mark, W. von der, Dr. phil., Hamm.  
 Marquart, L. C., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Bonnerthal bei Bonn.  
 Mehlisch, C., Chemiker, Leipzig.  
 Merz, V., Docent, Zürich.  
 Millauer, G., Königl. Münzmeister, München.  
 Mitscherlich, A., Professor, Münden.  
 Mohs, R., Dr. phil., Heidelberg, westl. Hauptstr. 2.  
 Moldenhauer, W., Dr. phil., Cassel, Adr. F. H. Thorbecke.  
 Nagel, R., Dr. phil., Elbing.  
 Naquet, A., Professeur à l'École de médecine, Paris, Maison de  
     santé municipale, Faubourg St. Denis.  
 Olshausen, O., Dr. phil., Fabrikdirector, Offenbach.  
 Otto, R., Docent, Greifswald.  
 Overbeck, O., Dr. phil., Dortmund.  
 Peters, T., Fabrikbesitzer, Chemnitz.  
 Petersen, Th., Dr. phil., Frankfurt a. M.  
 Pfankuch, F., Assistent im Chem. Universit.-Laboratorium, Leipzig.  
 Pflughaupt, A., Dr. phil., z. Z. in Berlin.  
 Polek, Professor, Breslau.  
 Preyer, W., Docent, Bonn, Stockenstr. 8.  
 Purgold, Th. von, Dr. phil., St. Petersburg, 52. Furstetskaja.  
 Rappard, C. von, Dr. phil., Trinum bei Köthen.  
 Remelé, A., Professor, Neustadt-Eberswalde.  
 Riemerschmidt, H., München, Maximilianstr. 2.  
 Rieth, Dr. phil., Docent, Bonn.  
 Roeber, B., Civil-Ingenieur, Braunschweig.  
 Rose, A., Dr. phil., Director d. chem. Fabrik Schöningen (Braunschw.).  
 Schad, L., Dr. phil., Chemiker, Warrington (England).  
 Schaffner, M., Director d. chem. Fabrik Aussig in Böhmen.  
 Schepky, C., techn. Chemiker, Breslau, Universitätsplatz 18.  
 Schiffert, H., Colorist, Eilenburg.  
 Schilling, N. H., Dr. phil., Dir. d. Gasbeleuchtungs-Ges., München.  
 Schlieper, A., Fabrikbesitzer, Elberfeld.  
 Schlieper, G. jun., Fabrikbesitzer, Elberfeld.

Schmidt, A., Professor der Physiologie, Dorpat.  
 Schmidt, C., Professor am Universitäts-Laboratorium, Dorpat.  
 Schmitt, R., Dr. phil., Cassel.  
 Schöller F., jun., Fabrikbesitzer, Elberfeld.  
 Schorlemmer, E., Owens College, Manchester.  
 Schuchardt, D., Dr. phil., Görlitz.  
 Schür, O., Dr. phil., Stettin.  
 Schultz, H., Dr. phil., Magdeburg.  
 Schulze, F., Professor, Rostock.  
 Schwarz, E., Docent, Wien (Theresianum).  
 Serger, R., Apotheker, Spandau.  
 Siegle, H., Fabrikbesitzer, Stuttgart.  
 Somaruga, E. Freiherr von, Dr. phil., Wien.  
 Sostmann, E., Chemiker, Itzehoe.  
 Suchsland, R., Swansea.  
 Süssenguth, O., Dr. phil., Breslau.  
 Swarts, T., Professor, Gent.  
 Than, C. von, Professor, Pesth.  
 Tillmanns, C., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Crefeld.  
 Treumann, J., Dr. phil., Paris, Rue des écoles 54.  
 Trommsdorf, H., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Erfurt.  
 Vogel, A., Professor, München.  
 Vogt, G., Assistant am chem. Laboratorium der Ecole de médecine,  
     Paris.  
 Wagner, E., Dr. phil., Pesth.  
 Weith, W., Dr. phil., Docent, Zürich.  
 Weyermann, A., Fabrikbesitzer, Elberfeld.  
 Weyl, C., Dr. phil., Cöln, Adr. C. W. Hilgers, Fabrik chem. Producte.  
 Weyl, O., Dr. phil., Gewerbeschule, Bielefeld.  
 Willm, E., Dr. ès sciences, Paris, Rue de Rennes 139.  
 Wislicenus, J., Professor, Zürich.  
 Wischin, G., Dr. phil., Universit.-Laborat., Bonn.  
 Wolmann, S., Chemiker der Zuckerfabrik von Jacob Hennige,  
     Neust. - Magdeburg.  
 Zängerle, M., Professor der Chemie und Naturgeschichte am Real-  
     gymnasium, München.

#### IV. Theilnehmer.

Hartmann, F., Chemiker, Hannover, Holzmarkt 4.  
 Rumpf, G., Dr. phil., Albrechtstr. 13.  
 Schäffer, L., Pharmaceut, Georgenstr. 33

## Auflerordentliche Versammlung vom 23. Januar.

Präzident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Verlesung des Antrages von Hrn. H. L. Buff (s. No. 1) und kurzer Discussion wird durch Stimmenmehrheit (alle gegen 4 Stimmen) festgestellt, dass

„die Gesellschaft das Institut der Patente überhaupt als ein nützliches ansieht“.

Um nun auf eine zweckmäfsige Reformirung des auf dieses Institut bezüglichen Gesetzes im norddeutschen Bunde hinzuwirken, be-antragt Hr. Scheibler, dass „die Gesellschaft sich den Principien anschliesse, welche vom deutschen Ingenieur-Verein auf seiner General-Versammlung zu Braunschweig i. J. 1863 bezüglich einer Revision der Bundes-Patentgesetzgebung aufgestellt wurden“.

Dieser Antrag wird als solcher abgelehnt, dagegen der des Hrn. Wichelhaus angenommen, dass eine Commission zur Erledigung der Angelegenheit ernannt werde, welcher nicht nur die Erklärungen des Ingenieur-Vereines, sondern auch die im Namen der Aeltesten der Berliner Kaufmannschaft von Hrn. Dr. Siemens abgefassste Denkschrift zur besonderen Berücksichtigung zu empfehlen sei.

Es wird in Folge dessen eine Commission von 7 Mitgliedern er-nannt, welche der Gesellschaft demnächst Bericht zu erstatten haben wird.

## Sitzung vom 25. Januar.

Präzident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls der vorigen Sitzung werden zu auswärtigen Mitgliedern gewählt

die Herren:

H. Landolt, Professor, Bonn,  
Hugo Müller, F. R. S., London.

Der Präsident theilt mit, daß Hr. Dr. Schad in Warrington bei Manchester eine Correspondenz über die in England veröffentlichten Patente übernommen habe und daß aus den Besprechungen des Vorstandes der Beschluß hervorgegangen sei, Vorlesungen über Gegenstände von allgemeinerem Interesse im Schoolse der Gesellschaft anzuregen.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Von Dr. E. Jacobsen: Chemisch-technisches Repertorium 7 Jahrgänge 1862—68 in 12 Heften mit dem Gesuche um Austausch gegen die Berichte der Gesellschaft.

Von Dr. A. Crum Brown and Dr. Thomas R. Fraser: On the connection between Chemical Constitution and Physiological Action. Part I.

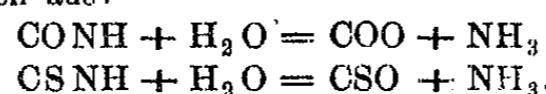
Von Dr. Thomas R. Fraser: A preliminary Notice of the Akazga Ordeal of West Africa, and of its active Principle.

## Vorträge.

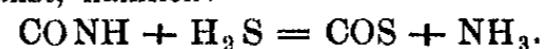
Dr. A. Ladenburg: Ueber eine neue Bildungsweise des Kohlenoxysulfids.

(Mitgetheilt von Hrn. H. Wichelhaus.)

Than ging bei der Darstellung des neuen Gases von folgenden beiden Gleichungen aus:



Allgemeiner ausgedrückt kann man sagen, daß sich überall da das Auftreten des Kohlenoxysulfids erwarten läßt, wo eine Kohlensäurebildung beobachtet ist, bei welcher der Sauerstoff 2 verschiedenen Molekülen entzogen wird, wenn man statt des einen sauerstoffhaltigen Körpers einen geschwefelten benutzt. Ich habe diesen Satz an einem neuen Beispiele zu rechtfertigen gesucht. Es verlangt derselbe das Gelingen einer Reaction, welche das obige Schema erst zu einem vollständigen ergänzt, nämlich:



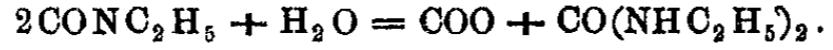
Ich glaubte diese Gleichung durch Anwendung eines cyansauren Salzes nicht realisiren zu können und ließ deshalb auf Wurtz'schen Cyansäure-Aether (nicht Cyanätholin) trocknen Schwefelwasserstoff einwirken, wobei der Apparat so eingerichtet war, daß die entweichenden Gase über Wasser in einem Gasometer gesammelt werden konnten. Die Reaction ist eine ziemlich lebhafte, der Aether erwärmt sich und erstarrt schließlich zu einer Krystallmasse. Das gewonnene

Gas wurde nach beendigter Einwirkung so lange mit etwas angesäuertem Bleiacetat geschüttelt, bis es beim Durchleiten durch eine Lösung dieses Salzes keine Bräunung mehr erzeugte. Der Rückstand, der mehrere 100 Cc. betrug, war größtentheils Kohlenoxysulfid; er gab in Barytwasser geleitet einen Niederschlag von kohlensaurem Baryt, während die davon filtrirte Lösung mit Nitroprussidnatrium die charakteristische violette Färbung der Schwefelverbindungen zeigte.

Die Untersuchung der krystallinischen Verbindung ergab, daß sie Diäthylharnstoff war. Löslichkeit und Krystallform stimmten mit den Wurtz'schen Angaben überein. Der Schmelzpunkt des aus Wasser krystallisierten Körpers wurde zu  $110,5^{\circ}$  gefunden, während Wurtz  $112,5^{\circ}$  angiebt.

Hiernach läßt sich die Reaction formuliren:

$2\text{CONC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{S} = \text{COS} + \text{CO}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_2$ , während die von Wurtz beobachtete Zersetzung durch Wasser geschrieben werden kann:



**8. C. Rammelsberg: Ueber die Beziehungen zwischen der Circularpolarisation, der Krystallform und der Molekular construction der Körper.**

Schneidet man aus einem optisch-einaxigen Krystall eine Platte senkrecht zur Hauptaxe, so zeigt sie im polarisirten Licht ein System von farbigen Ringen, durchschnitten von einem schwarzen Kreuz. So verhalten sich die viergliedrigen und sechsgliedrigen Krystalle. Wählt man aber eine Platte aus Bergkrystall (d. h. vom optisch-einaxigen sechsgliedrigen Quarz), so tritt die Erscheinung zwar ein, jedoch der mittlere Raum bleibt weiß. Dreht man nun die analysirende Vorrichtung (Nicol, Turmalinplatten) nach rechts, so erscheint ein Farbenwechsel von Roth durch Gelb und Blau in Violet bei manchem Bergkrystall, während andere Platten dieselbe Reihenfolge der Farben durch eine Drehung nach links ergeben. Jene heißen rechts-, diese linksdrehende. Die Erscheinung selbst heißt Circularpolarisation. Sie wurde von Biot und Fresnel begründet.

Die Circularpolarisation zeigen nicht blos krystallisierte Körper, sie kommt auch Flüssigkeiten zu, und die Auflösungen der Zuckerarten, die Terpentinöle und viele andere flüssige organische Verbindungen zeigen sie.

Der optische Gegensatz des rechts und links steht aber mit der molekularen Natur der Körper in einem directen Zusammenhange.

Herschel hat zuerst diesen Zusammenhang des Drehungsvermögens mit der Krystallform nachgewiesen, und zwar zunächst beim Quarz, dessen Krystalle zwar gewöhnlich sehr einfach sind, der

aber auch nicht selten gewisse Flächen zeigt, deren Zahl und Lage andeuten, daß sie Hälften oder Viertel von Vollflächern sind. Dazin gehören die Rhombenflächen und die Trapezflächen, und namentlich diese letzteren geben den Quarzkristallen ein eigenthümliches Aussehen, indem sie entweder der rechten oder der linken Seite einer Prismenfläche zugeneigt sind, und deshalb rechte oder linke Trapezflächen heißen.

Nun sind Quarzkristalle mit rechten Trapezflächen optisch rechts-drehend und umgekehrt, während aber der optische Gegensatz in der Quarzmasse stets vorhanden ist, kann sein äußerliches Merkmal, jene Flächen nämlich, fehlen.

Die Trapezflächen sind Viertel gewisser Vollflächner, welche man Sechskantner nennt, und heißen Trapezoeder (trigonale Trapezoeder). Jeder Sechskantner liefert ihrer vier, aber die beiden, welche ein rechter und ein linker Quarzkristall in Combination mit den sonstigen Flächen trägt, stehen zu einander in dem Gegensatze von Links und Rechts, wie dieser Begriff ursprünglich an den Organen des Pflanzen-, Thier- und Menschenkörpers sich darstellt. Es gibt also auch linke und rechte Krystallformen, die in jeder Hinsicht gleich und ähnlich, aber nicht congruent sind, bei welchen der eine als Spiegelbild (nicht als Ebenbild) des anderen erscheint.

In neuerer Zeit hat Des Cloizeaux gefunden, daß auch der Zinnober Circularpolarisation zeigt, und zwar ein 15 bis 17 mal stärkeres Drehungsvermögen als der Quarz besitzt. Die schönen durchsichtigen Krystalle des Zinnobers, theils rechts-, theils links-drehend, gehören wie der Quarz dem sechsgliedrigen System an. Bisher ist man aber noch nicht so glücklich gewesen, Flächen von Trapezoedern daran zu entdecken.

Unter den künstlichen Verbindungen, welche im sechsgliedrigen System krystallisiren, war bisher blos das unterschwefelsaure Blei durch seine Circularpolarisation bekannt. Ich kann nun demselben ein zweites Salz hinzufügen, nämlich das normale überjodsäure Natron mit 3 Mol. Wasser, dessen merkwürdige Krystallform ich schon vor langer Zeit beschrieben habe \*). Hr. Hüttenmeister Ulrich in Ocker, dem ich einige Krystalle zur optischen Untersuchung mittheilte, fand, daß sie die Polarisationsebene drehen, und hat sowohl rechts- als linksdrehende Krystalle nachweisen können. Es sind Combinationen dreier Rhomboeder, des zweiten Prismas und der Endfläche, jedoch mit der Eigenthümlichkeit, daß die sehr ausgedehnte Endfläche immer nur an dem oberen (freien) Ende auftritt, wogegen hier das stumpfeste jener Rhomboeder fehlt. Das Natronperjodat ist also hemimorph gleich dem Turmalin. Aber das Interesse

\*) S. meine Krystallogr. Chemie, S. 148.

an diesem Salze wird dadurch wesentlich erhöht, daß an ihm trigonale Trapezoeder, wie am Quarz vorkommen. Ich habe auf ihre Gegenwart schon früher hingedeutet, aber Hr. Dr. Groth hat erst ganz kürzlich ihre Werthe zu bestimmen vermocht, worüber wir specielle Mittheilungen von ihm erwarten dürfen.

Die übrigen optisch einaxigen Substanzen gehören zum viergliedrigen System, und hier ist bis jetzt nur eine circularpolarisirende bekannt, das wasserhaltige Strychninsulfat, dessen Form ich beschrieben habe\*), und an welchem Bouchardat und Des Cloizeaux das Rotationsvermögen (links) nachgewiesen haben. Die Formen seiner Krystalle bieten jedoch weder Hemiedrie noch Tetartoedrie dar.

Auch im regulären Krystalsystem finden sich Körper, die in fester Form optisch aktiv, d. h. circularpolarisirend sind, und es ist diese Entdeckung auf Grund einer krystallographischen Anomalie gemacht worden. Vor mehreren Jahren machte ich die Beobachtung, daß am chlorsauren Natron, dessen herrschende Form der Würfel ist, gleichzeitig das Tetraeder und das Pyritoeder vorkommen. Dies widersprach der bisherigen Anschauung, wonach ein Körper nicht gleichzeitig zwei verschiedenen Gesetzen der Hemiedrie unterliegen kann, jene beiden Formen aber gerade die Typen der beiden im regulären System herrschenden Gesetze der Hemiedrie sind.

Inzwischen wies Marbach nach, daß die Krystalle des chlorsauren Natrons Circularpolarisation haben, theils rechts, theils links drehen.

Die beiden Tetraeder, die Hälftflächner des Oktaeders, die beiden Pentagondodekaeder, die Hälftflächner eines jeden Pyramidenwürfels, tragen durchaus nicht den Gegensatz von rechts und links in sich; es sind congruente Formen; jede geht durch Drehung um  $90^\circ$  in die andere über. Und so verhält es sich auch mit den übrigen bekannten Hälftflächnern des regulären Systems. Wenn man also von einem rechten und linken Tetraeder, einem rechten und linken Pentagondodekaeder spricht, so ist dies conventionell, und hat nur in Combinationen jener Hälftflächner einen Sinn, denn an und für sich bieten sie keinen Unterschied, wie etwa ein linkes und ein rechtes Trapezoeder dar.

Nun hat Marbach darauf aufmerksam gemacht, daß die Combination des Tetraeders und eines Pentagondodekaeders (überhaupt eines tetraedrischen und eines pyritoedrischen Hälftflächners) den Gegensatz von links und rechts erlangt, so zwar, daß das rechte Pentagondodekaeder\*\*) mit dem linken Tetraeder\*\*\*) oder umgekehrt

\*) A. a. O. S. 380.

\*\*) Als rechtes gilt dasjenige, dessen obere Haupt- oder Grundkante dem Beobachter parallel läuft.

\*\*\*) Welches die vordere obere linke Oktaederfläche hat.

das linke mit dem rechten sich wirklich links verhalten gegenüber der Combination der beiden rechten oder aber der beiden linken Hälftflächner. Das Spiegelbild der einen ist die andere.

Die optische Drehung erfolgt im Sinne des hier genommenen Links und Rechts.

Am bromsauren Natron, welches beide Tetraeder, den Würfel, das Granatoeder und auch das Pyritoeder zeigt, ist das optische Verhalten dasselbe.

Am Natriumsulfantimoniat (dem Schlippe'schen Salz) habe ich an den Ecken der oft sehr grossen Tetraeder gleichfalls längst schon das gewöhnliche Pentagondodekaeder beobachtet. Marbach, welcher dies bestätigte, wies auch hier rechts- und linksdrehende Krystalle nach.

Naumann hält den Satz aufrecht, dass eine Substanz nur einem Gesetze der Hemiedrie folgen könne; er erklärt es für unstatthaft, dass Vollflächner und Hälftflächner sich combiniren, und erblickt am chlorsauren Natron etc. eine Tetartoedrie, welche aber nur bei den Achtundvierzigflächnern eigene Formen hervorbringt, die (tetraedrische Pentagondodekaeder genannt) hier allerdings den Gegensatz von links und rechts zeigen, den Naumann als Enantiomorphie bezeichnet. Die Circularpolarisation ist also nach ihm hier wie beim Quarz an Tetartoedrie gebunden; und Tetraeder und Pentagondodekaeder jener regulären Salze sind nicht Hälft-, sondern Viertelflächner, die lediglich das Ansehen, nicht aber die Bedeutung von Hälftflächnern haben.

Wir haben hier Körper zusammengestellt, deren Krystalle wegen Hemiedrie oder Tetartoedrie sich wie rechts und links verhalten, und die diesen Gegensatz gleichzeitig in ihrer Wirkung auf das polarisirte Licht offenbaren. Wie verhalten sich diese Körper gegen das Licht, wenn ihr Krystallbau vernichtet ist, wenn sie geschmolzen oder aufgelöst werden?

Geschmolzener Quarz ist amorph, einfachbrechend. Die Auflösungen des chlor- und bromsauren Natrons, des Schlippe'schen Salzes sind optisch inaktiv, die des überjodsäuren Natrons bedarf noch der Untersuchung, blos das schwefelsaure Strychnin giebt auch eine aktive (linksdrehende) Auflösung. Wir wollen daraus weiterhin die Schlüsse auf die molekulare Bildung dieser Körper ziehen.

Nachdem Kestner die Traubensäure entdeckt hatte, zeigte Gay-Lussac die Isomerie der weinsauren und traubensauren Salze. Mitscherlich erklärte: weinsaures Kali-Natron (Seignettesalz) und traubensaures Kali-Natron und ebenso die Doppelsalze beider Säuren mit Ammoniak und Natron haben resp. gleiche Zusammensetzung, gleiche Krystallform, gleiche Doppelbrechung d. h. denselben Winkel der optischen Axen. Nur ein einziger Unterschied ließ sich nach-

weisen: die Auflösung der weinsauren Salze zeigt Circularpolarisation, die der traubensauren ist optisch inaktiv.

Was bedingt denn nun die Verschiedenheit dieser Körper, die doch in ihren Reaktionen so evident ist?

Die Antwort hierauf gab ein junger Forscher, Pasteur, und seine Entdeckung hat seinen Namen alsbald mit wohlverdientem Ruhm umgeben. G. Rose bat \*) noch kürzlich sehr treffend nachgewiesen, wie es kam, dass Mitscherlich sich eine Entdeckung entgehen ließ, welche dem alten Biot, nachdem Pasteur ihm die Erscheinung gezeigt, zu dem Ausruf veranlafste: „Mon enfant, j'ai tant aimé les sciences dans ma vie, que cela me fait battre le coeur!“

Nun, wir wissen, Pasteur fand an den Krystallen jener Salze die hemiedrischen Flächen auf; er fand, dass die Auflösung der traubensauren Doppelsalze links- und rechts-hemiedrische Krystalle giebt, dass jede Art, für sich aufgelöst, ein linkes oder rechtes Drehungsvermögen zeigt, dass die gewöhnlichen weinsauren Salze identisch sind mit den linkshemiedrischen und rechtsdrehenden aus der Traubensäure, er stellte die krystallographisch und optisch entgegengesetzten Säuren dar, deren molekulare Combination die Traubensäure ist. In der That ein neues Gebiet von grösstem Interesse.

Die beiden Tetraeder, in welche das reguläre oder ein Quadratoktaeder zerfällt, sind congruent; aber die beiden Tetraeder eines Rhombenoktaeders sind enantiomorph. Solche Rhombentetraeder finden sich nun an den Salzen beider Säuren, aber sie sind untergeordnet und fehlen oft, gerade wie die Trapezflächen am Quarz. Wenn sie aber vorkommen, so findet sich das linke an den optisch rechtsdrehenden (gewöhnlichen weinsauren) Salzen und umgekehrt, so dass hier die krystallographische und optische Bezeichnung die entgegengesetzten sind\*).

Die Auflösungen der beiden Weinsäuren und die ihrer Salze haben ein Drehungsvermögen, aber den Krystallen selbst fehlt daselbe gänzlich. Ebenso verhalten sich die Salze der gewöhnlichen Äpfelsäure, der Rohrzucker, der Kampher, das Asparagin und wahrscheinlich noch viele andere krystallisierte organische Verbindungen.

Circularpolarisation beobachten wir also an Krystallen und an amorphen oder flüssigen Körpern (Auflösungen), und zwar haben wir:

- 1) Körper, welche nur in Krystallen, nicht im geschmolzenen oder aufgelösten Zustande optisch aktiv sind: Quarz, chlor-saures und bromsaures Natron, Schlippe'sches Salz;
- 2) Körper, welche nur in amorpher oder flüssiger Form optisch aktiv sind, krystallisiert aber nicht: die beiden Weinsäuren und

\*) Über die Entdeckung der Isomorphie. Zeitschr. d. d. geol. Ges. 20, 621.

\*) Pasteur stellt die Krystalle abnorm, und nennt demnach das linke Tetraeder ein rechtes u. s. w. Vgl. meine Abhandlung in Pogg. Ann. 96, 28.

ihre Salze, die äpfelsauren Salze, Asparagin, Zuckerarten, Kampher.

3) Körper, welche in beiden Zuständen aktiv sind: Schwefelsaures Strychnin.

In allen diesen Fällen sind die Krystalle enantiomorph, d. h. in Folge einer Hemiedrie oder Tetartoedrie rechte oder linke, nicht congruente Formen.

Wir dürfen hieraus schließen:

Die Krystallmoleküle sind nicht identisch mit den Molekülen der Körper selbst. Ein Krystallmolekül ist eine Gruppe von Molekülen.

Bei den Körpern, die in krystallisirter Form den Gegensatz von rechts und links zeigen, sind die Krystallmoleküle in entgegengesetztem Sinne aneinander gereiht (entsprechend einer linken oder rechten Spirale, Schraube, Wendeltreppe, Schneckenschale, Blattstellung).

Bei den Körpern der ersten Art fehlt den einzelnen Molekülen dieser Gegensatz.

Bei denen der dritten Art kommt er auch ihnen zu; die einzelnen Mol. des Krystallmoleküls sind selbst im einen oder anderen Sinn angeordnet.

Bei denen der zweiten Art sind die Mol. eines Krystallmoleküls im entgegengesetzten Sinn wie diese letzteren angeordnet; die Wirkung beider hebt sich im Krystall auf; wird er zerstört, so tritt die der Einzelmoleküle hervor.

Es ist gewifs von großer Bedeutung, daß die näheren organischen Verbindungen des Thier- und Pflanzenorganismus in ihrem amorphen oder im aufgelösten Zustande ein bestimmtes Drehungsvermögen haben. Cellulose, Stärke, Gummi, Zucker, Pflanzensäuren und Pflanzenbasen, die Albuminkörper und manche andere gehören hierher. Ihre Moleküle verhalten sich wie die der krystallisirten Körper der zweiten und dritten Art. Und sollten nicht auch inaktive Verbindungen vorkommen, welche gleich der Traubensäure aus Molekülen entgegengesetzter Art in einer solchen Verknüpfung bestehen, daß die entgegengesetzte Wirkung sich aufhebt?

Pasteur hat gezeigt, daß neben der Rechts- und Linkswinsäure noch eine auch in Lösung optisch inaktive Weinsäure existirt, welche dennoch keine Traubensäure ist. Ihr molekularer Bau muß also ein ganz anderer sein. Neben der aktiven Äpfelsäure und Asparaginsäure giebt es eine Äpfel- und Asparaginsäure, deren Lösungen kein Drehungsvermögen besitzen, und dasselbe ist vom Amylalkohol nachgewiesen. Aus linksdrehendem Amylalkohol geht eine rechtsdrehende Valeriansäure hervor, während auch eine inaktive existirt (Würtz). Läßt man eine Auflösung von traubensaurem Kalk mit Proteinstoffen gären, so wird sie linksdrehend, und liefert Krystalle von linksweinsaurem Kalk; die Gärung scheint den rechtsweinsauren

zu zerstören. Eine Auflösung von rechtsweinsaurem Kalk in Chlorwasserstoffsäure dreht links, und umgekehrt (Pasteur).

Es ist das Ganze ein wichtiges Gebiet, in welchem reicher Stoff zu Versuchen liegt.

## Correspondenzen.

### 9. Ch. Friedel, d. d. Paris, den 23. Januar 1869.

Die Sitzung der „Société chimique“ vom 15. laufenden Monats ist fast vollständig von Wahlen, durch welche Hrn. Pasteur die Präsidentschaft übertragen wurde, ausgefüllt worden. Die Gesellschaft hat durch diese Wahl dem hervorragenden Chemiker, dessen Gesundheit in Folge ununterbrochener Arbeiten sehr gelitten hat, ein Zeugniß ihrer Sympathie geben und gleichzeitig die Hoffnung ausdrücken wollen, ihn bald wieder hergestellt zu sehen.

Das Ende der Sitzung wurde durch eine ausgedehnte Mittheilung des Hrn. Tollens über Allylalkohol ausgefüllt, welchen er in Gemeinschaft mit Hrn. Henninger erhalten hat, indem er das Product der Einwirkung von Oxalsäure auf Glycerin zu ordnen und verständlich zu machen suchte. Hr. Tollens hat mir gütigst einen Auszug seiner Arbeit zugestellt, welchen ich Ihnen übersende.

Hr. Silva hat die Gesellschaft über die ersten Resultate einer Arbeit, die Einwirkung des Broms auf Pyrotraubensäure, die er zusammen mit Hrn. de Clermont gemacht hat, unterhalten. Ich übersende Ihnen gleichfalls eine Abhandlung über diesen Gegenstand.

Endlich hat Hr. Cloëz im Namen des Hrn. Vigier einige Details über die Darstellung der Jodwasserstoffsäure gegeben, und hat empfohlen, eine verhältnismäßig größere Menge Jod, als man gewöhnlich thut, anzuwenden, damit die Bildung von phosphoriger Säure, und in Folge deren die von Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff, welcher die Entwicklungsröhren verstopft und so gefährliche Explosionen verursachen kann, vermieden werde.

Hr. Debray und Hr. Friedel haben beobachtet, daß diese Gefahr nicht zu befürchten ist, wenn man bei niederer Temperatur arbeitet, was jeder anderen Methode vorzuziehen ist.

In der Sitzung der „Académie des sciences“ vom 18. c. hat Hr. Dumas eine sehr interessante Arbeit des Hrn. Graham, über die Legirung des Palladiums und Wasserstoff überreicht. Legirung scheint die richtige Bezeichnung zu sein, denn Hr. Graham hat sich vorgesetzt, daraus die metallische Natur des Wasserstoffs hervorgehen zu lassen. In der That, die Zahl der Chemiker, welche im Betreff dieses Zweifel hegen, dürfte nicht sehr beträchtlich sein. Indem Herr

Graham als negativen Pol einer Volta'schen Säule einen Palladiumdraht anwendet, hat er constatirt, daß dieser Draht ungefähr das 980fache seines Volumens Wasserstoff absorbirt. Gleichzeitig dehnt sich der Draht beträchtlich aus, und wenn man ihn nachher erhitzt, um den Wasserstoff zu verjagen, so zieht er sich so zusammen, daß er kürzer ist als im ursprünglichen Zustande, und zwar um so mehr, als er Anfangs zugenommen hatte. Wenn Hr. Graham ein zweites Mal denselben Draht anwandte, so wurde er wiederum kürzer und verminderte sein Volumen bei fortgesetztem Gebrauche noch mehr. Der Wasserstoffpalladiumdraht verliert nichts von seinem metallischen Ansehen, die Leistungsfähigkeit für Elektricität und Wärme verringert sich, sinkt aber nicht unter die der gewöhnlichen Legirungen herab. Die Zähigkeit ist gleich derjenigen einer Legirung von 80 Th. Kupfer und 20 Th. Nickel.

Die Dichte ist eine solche, daß der Wasserstoff darin das spec. Gewicht von 2 hat.

Ein bemerkenswerthes Factum ist noch, daß der Wasserstoff, ein diamagnetischer Körper, in der Legirung stark magnetisch wird, und sich so auf die Seite von Eisen, Nickel und Kobalt stellt.

Hr. Wurtz hat darauf über das Hydrür des Kupfers berichtet, welches mehr den Charakter einer bestimmten chemischen Verbindung zeigt, als das Palladiumhydrür von Graham. Er fügt noch hinzu, daß er mit unterphosphoriger Säure in den Salzen des Palladiums einen braunschwarzen, sehr unbeständigen Niederschlag erhalten habe, der selbst in Eiswasser Wasserstoff entwickelte.

Es ist von Chemie nur noch eine Anzeige der Hrn. Jolyet und Cahours über die physiologische Wirkung gewisser Alkaloide verglichen mit der derselben äthylirten Alkaloide zu berühren. Es scheint mir, daß dieser Gegenstand die Aufmerksamkeit der Chemiker verdient. Ich habe einen Auszug, den mir Hr. Cahours gütigst zugestellt hat, mitgeschickt.

#### 10. B. Tollens und A. Henninger: Ueber den Allylalkohol.

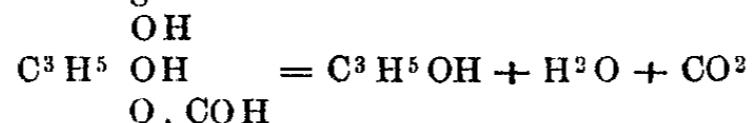
Vor einigen Monaten haben die Hrn. Tollens und Weber festgestellt, daß das von Tollens und Kempf bei der Darstellung von Ameisensäure nach Lorin's Verfahren erhaltene Nebenproduct der Hauptsache nach Ameisensäure-Allyläther enthält. Es ist uns gelungen, die bei der Bildung dieser Substanz stattfindenden Reaktionen aufzuklären und darauf eine neue Methode zur Gewinnung großer Mengen Allylalkohol zu gründen.

Wenn man ein Gemenge von Glycerin und Oxalsäure erhitzt, findet lebhafte Kohlensäureentwicklung statt, diese verlangsamt sich

mit dem Steigen des Thermometers, um gegen 190° von neuem zu beginnen.

Es geht Allylalkohol mit verschiedenen anderen Substanzen gemengt über, von denen man ihn durch Rectificiren und Behandeln mit Kali trennt. Man entwüssert ihn mit wasserfreiem Baryt. Siedepunkt 90—92°, eine Kälte von — 50° C. bringt ihn zum Erstarren. Die Analyse hat genau der Formel C<sup>3</sup>H<sup>6</sup>O entsprechende Zahlen gegeben.

Der Allylalkohol entsteht durch zwei auf einander folgende Reaktionen: es entsteht einfach ameisens. Glycerinäther (Monoformin), welcher sich in höherer Temperatur in Wasser, Kohlensäure und Allylalkohol zerlegt.



Das Monoformin haben wir durch Schütteln des auf 190° erhitzten Gemenges von Glycerin und Oxalsäure, mit Aether erhalten. Beim Destilliren des Aethers blieb ein im Vacuum bei 165° siedendes Oel, welches unter atmosphärischem Drucke erhitzt, sich unter Bildung von Allylalkohol und Kohlensäure zersetzt. Die Analyse bestätigt annähernd die Formel C<sup>4</sup>H<sup>8</sup>O<sup>4</sup>, das Monoformin reagirt neutral, zersetzt sich jedoch mit Wasser bald unter Freiwerden von Ameisensäure.

Das bei der Bildung des Allylalkohols entweichende Gas ist Kohlensäure mit 4—5 pCt. Kohlenoxyd.

Man erhält Allyljodür aus Allylalkohol durch Destillation mit Jod und amorphem Phosphor unter gewissen Vorsichtsmaßregeln (Digestion während 24 Stunden, Destillation mit Wasser). Allyljodür mit Zink, Salzsäure und Alkohol giebt Propylen, wir ziehen dies Verfahren dem Berthelot'schen mit Quecksilber und Salzsäure vor.

Der Allylalkohol verbindet sich mit Chlor, es entstehen mehrere Producte, wie es scheint, verschieden vom Dichlorhydrin.

Dies Verfahren liefert Material zum Studium der Acrylsäure, der Sulfallylate etc.

Wir haben gesucht die Reaction von Ameisensäure auf Alkohole zu verallgemeinern. Die einatomigen Alkohole, Amylalkohol und Phenol zersetzen sich jedoch nicht bei 280°, es entsteht kein Diamyl oder Diphenyl. Aber der Mannit wird reducirt, es entweicht CO<sup>2</sup> und destillirt ein gelbliches bei 250—270° siedendes Oel über vom Geruch der Parasorbinsäure. Wir werden den Erythrit derselben Behandlung unterwerfen.

## 11. B. Tollens: Ueber das Allylbromür und das Senföl.

Man erhält das schon von Cahours und Hofmann dargestellte Allylbromür aus Allylalkohol mit Bromphosphor. Es entspricht dem Allyljodür und dem von Oppenheim erhaltenen Allylchlorür.

Farblose Flk. vom spec. Gew. 1,4517 bei 0°, bei 70° siedend, sehr verschieden von dem bei 54° siedenden Brompropylen. Die Analyse bestätigt die Formel  $C^3H^5Br$ .

Das Allylbromür zersetzt sich mit verschiedenen Kalium- oder Silbersalzen, mit Schwefelkalium bildet sich Allylsulfür (Knoblauchöl) mit Sulfocyankalium Allylsenföl.

Senföl entsteht ebenfalls beim Destilliren eines Gemenges von allylschwefels. Kali mit Sulfocyankalium, die analoge Reaction liefert bekanntlich in der Aethylreihe nicht die Senföle, sondern die diesen isomeren eigentlichen Sulfocyanäther.

## 12. de Clermont und R. Silva: Ueber Pyrotraubensäure.

Die zahlreichen Arbeiten, welche über die Pyrotraubensäure und deren Derivate veröffentlicht worden sind, sind nichts destoweniger durch das Studium, welches der Eine von uns vor längerer Zeit in dem Laboratorium des Herrn Prof. Wislicenus in Zürich begonnen hat, vervollständigt worden. Die Untersuchungen über diese Säure sind wegen der geringen Menge Materials unterbrochen worden, und erst in letzter Zeit ist es uns gelungen, uns gröfsere Mengen zu verschaffen.

Obgleich die Resultate unserer Untersuchungen noch nicht so befriedigend sind, als wir es wünschten, so beeilen wir uns dennoch etwas darüber zu veröffentlichen, um die Verfolgung dieser Arbeit, auf welche überdies eine Bemerkung von Wislicenus im November-Heft der Annalen der Chemie und Pharmacie von 1868 hinweist, uns zu sichern.

Die passend gereinigte Pyrotraubensäure wurde mit Brom behandelt: wir haben eine gewisse Quantität Säure in eine Röhre gebracht und allmälig 2 At. Brom auf ein Molekül Säure in kleinen Mengen hinzugefügt. Die Röhre wurde zugeschmolzen. Das Gemisch verandelte sich in eine krystallinische Masse, und beim Oeffnen der Röhre entwich eine beträchtliche Menge Bromwasserstoff. Die krystallinische Masse, welche nach Wislicenus Bibrommilchsäure ist, wurde mit einem Molekül Wasser behandelt und so eine Lösung der Säure erhalten. Nach einiger Zeit hatte sich eine hübsche weisse Krystallisation gebildet. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, welche deren noch mehr gab. Sie wurden zwischen Fliespapier geprefst und dann wiederum in Wasser gelöst. Diese Lösung war vollständig klar und lieferte uns beim Eindämpfen unter der Luftpumpe

schöne, farblose Krystalle, die in trockner Luft verwitterten. Die Producte der verschiedenen Operationen haben noch keine so unter einander übereinstimmenden Zahlen gegeben, dass wir schon heute dieser Säure eine Formel geben könnten.

Wir sind jetzt dabei, die Einwirkungen von Silberoxyd und von Natriumamalgam zu studiren. Wir fügen noch hinzu, dass in der Mutterlauge sich außer den Krystallen der Bromsäure noch andere Körper befinden, worunter wir die Gegenwart einer gewissen Menge Oxalsäure festgestellt haben.

Die syrupartige Pyrotraubensäure, welche bis jetzt noch so wenig studirt worden ist, dass man ihre wahre Natur noch gar nicht kennt, hat ebenfalls unsere Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Als wir sie mit Natriumamalgam behandelten, haben wir eine Säure erhalten, deren Zinksalz eine eigene und vollständig verschiedene Zusammensetzung hat von dem der Pyrotraubensäure.

Wir werden die Ehre haben, der Chemischen Gesellschaft fernerhin Mittheilungen über die Resultate, welche wir bei unserer Arbeit über Pyrotraubensäure haben werden, zu machen.

**13. F. Jolyet und Andr. Cahours: Beitrag zum Studium der physiologischen Chemie.**

Die Substitution eines oder mehrerer Aeq. eines Alkoholradikales durch ein oder mehrere Aeq. Wasserstoff, eine Substitution, welche in nichts die chemischen Eigenschaften verändert, kann Änderungen in den physiologischen Wirkungen hervorbringen.

Wir haben uns zu dem Studium dieser Wirkungen entschlossen, insofern als es sich auf das Anilin, seine Derivate und seine höheren Homologen, als auch auf das Strychnin und seine Methyl- und Aethyl-Derivate bezieht. Während z. B. das Jodür des Strychnins die energischsten Convulsionen erregt, hat das Jodür des Methyl- und Aethyl-Strychnins wie das Curare nur paralysirende Eigenschaften. Dies ist die Abänderung, welche die Substitution der Alkoholradikale durch Wasserstoff in natürlichen wie künstlichen organischen Basen hervorzubringen scheint: es entstehen Krämpfe.

Die Untersuchungen, welche wir gemeinschaftlich mit Herrn Seliissarre über das Coniin machen, eine Bad von ganz analogen Eigenschaften wie das Curare, beweisen, wenn hier ein Alkoholradikal an Stelle von Wasserstoff eingeführt wird, dass nur eine Abschwächung, keine Abänderung seiner physiologischen Wirkung eintritt, wie wir zuvor bemerkt haben. Ein bemerkenswerther Umstand ist der, dass die Krampfperiode, welche der paralytischen bei der Coniinvergiftung vorangeht, vollständig bei den mit Aethylconiin oder mit Diäthylconiin-jodür vergifteten Thieren fehlt.

Die Einführung von Alkoholradikalen in die Alkaloide von krämpferregenden Eigenschaften, scheint dieselben zu vermindern oder abzuändern, dagegen bemerkt man beim Coniin zwischen diesem und seinen Derivaten analoge Beziehungen, wie man zwischen den Derivaten und der Normalsubstanz in Betreff der chemischen Eigenschaften findet.

Paris, den 19. Januar 1869.

14. E. Mensel, d. d. London, den 22. Januar.

Am 15. Januar wurde in der „Royal Society“ die so überaus interessante Arbeit Graham's „über das Verhalten des Palladiums zu Wasserstoff“ gelesen.

Der Verfasser erinnerte zuerst an alle die Argumente, die schon früher von Chemikern zu Gunsten der Auffassung des Wasserstoffs als Metall vorgebracht worden und ging hierauf zu der von ihm im Jahre 1866 entdeckten Absorption des Wasserstoffs durch Palladium über.

Neue Versuche ergaben ihm, daß ein Palladiumdraht von 609,14 Mm. Länge als negativer Electrod einer Wasser zersetzen Batterie 128 Ce. oder das 935fache Volumen dieses leichtesten Gases absorbire. Der Draht erfuhr hierbei eine Ausdehnung von 9,77 Mm. oder von 1,60 pCt. linear. Außerdem zeigte sich eine Veränderung des spec. Gewichts; aus dieser und der gefundenen Menge Wasserstoff berechnete Graham für den eingeschlossenen, verdichteten Wasserstoff ein spec. Gewicht von 1,986. (Das Gas wurde dem Palladium bei 400° C. durch die Sprengel'sche Quecksilberpumpe entzogen. Wie der Draht durch Aufnahme sein Volumen vorgrößerte, so zeigte er nach der Entfernung des Wasserstoffs eine Verringerung des ursprünglichen Umfangs.) Die Aufnahme des Wasserstoffs verringert die Tenacität, wie die Leistungsfähigkeit für Electricität, doch ist letztere (5,99) noch so hoch, daß sie zu Gunsten des metallartigen Charakters des Gases spricht. Ganz besonderes Gewicht legte Graham auf die viel stärkere magnetische Eigenschaft der Palladiumlegirung, verglichen mit Palladium selbst, und schlägt deshalb vor, den Wasserstoff von den paramagnetischen Elementen zu trennen, und ihn in Zukunft zu der magnetischen Gruppe F, Co, Ni zu zählen.

Die Absorptionskraft selbst war nicht Gegenstand der Arbeit; mir selbst erscheint sie aber von der höchsten Bedeutung, da sie das bis jetzt ungelöste Räthsel der Legirungen und Lösungen, so weit diese nicht chemische sind, klären wird. Die Stärke dieser Occlusion ist dieselbe, wie die der Anziehung des Ammoniaks durch  $H_2O$ , bis jetzt kennt man sie nur bei einer Temperatur, bei der die Arbeit der Wärme die chemische Anziehung bereits aufgehoben hat, so beim Ag.

Vielleicht dürfte es möglich sein, diese Occlusion mit der chemischen Anziehung zu vergleichen, vielleicht die letztere durch die erstere aufzuheben; ich hoffe, dass vielleicht das Palladium uns derartige Versuche ermöglicht.

Am selben Abend gab J. Tyndall eine Vorlesung über den „chemischen Effect des Lichts“, und begleitete dieselbe mit einer Reihe der schönsten Experimente. Eine einfache Vorrichtung erlaubte, absolut gereinigte Gase wie O oder H mit dem Dampf einer bestimmten Flüssigkeit zu beladen und ein gemessenes Volumen dieses Gemisches in eine horizontale Röhre treten zu lassen. Durch die geschlossene Röhre wurde der Lichtkegel einer electrischen Lampe gesandt und gleich, ob der Lichtstrahl Steinsalz passirte oder nicht, gleich, ob reiner Sauerstoff, Luft oder Wasserstoff mit dem Dampfe gesättigt die Röhre füllte, stets trat nach sehr kurzer Zeit in dem erst vollkommen durchsichtigen Gase eine wolkenartige Trübung auf, die sich bis etwa über die Mitte der Röhre erstreckte. Die Kraft des Lichtes schien hier erschöpft zu sein; wurde die Röhre gewendet, so erschien dieselbe Trübung in dem zuerst unverändert gebliebenen Theil der Substanz. Tyndall erklärte das Auftreten der Nebel durch das Entstehen von Körpern mit höherem Siedepunkt und kommt zu dem Schluss, dass es besonders die kürzesten Lichtwellen seien, die die Schwingungen der einzelnen Atome störten und so zur Bildung neuer Körper Veranlassung gäben.

Für die Experimente, welche Tyndall in der „Royal Society“ und in der „Royal Instit.“ ausführte, benutzte er meist den Dampf von salpetrigsaurem Amyl; er hat bei einer Reihe anderer Körper gleiche oder ähnliche Resultate erhalten; Sonnenlicht ergab dieselben Zersetzungswirkungen wie electrisches Licht. Bei großer Verdünnung des Dampfes waren die Reactionen von dem Auftreten eines herrlichen Blaus begleitet, dessen Ansehen Tyndall mit dem schönen Blau des italienischen Himmels verglich. Nachdem der Autor noch gezeigt hatte, wie beim salpetrigsaurem Butyl keine Reaction unter gleichen Verhältnissen statt finde, dahingegen Erscheinungen derselben Art sofort eintreten, wenn HCl-Gas hinzugelassen wird, untersuchte er den Effect von polarisirtem, electrischem Licht. Es geschah dies leicht durch Einschalten eines Kalkspatprismas. Die Zersetzung trat nach wie vor auf. Die nun senkrecht zum Strahle schwingenden Moleküle gaben denselben blauen Lichteffect und zwar fand Tyndall, dass dieses blaue Licht polarisiert sei, genau wie das Blau unseres Himmels, und es ist speziell diese Beobachtung, die den Werth der Arbeit stets als sehr hoch erscheinen lassen wird.

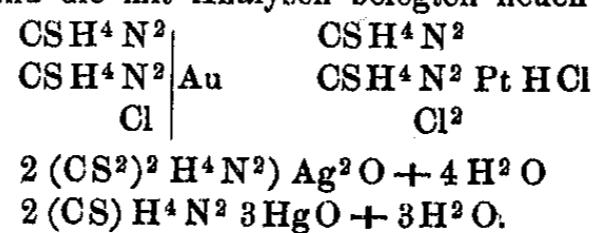
(NB. Die Producte der Zersetzung sind nicht weiter untersucht und wird der Verfasser dies speziellen Chemikern nur zu gerne überlassen.)

Dem Bericht von der „Chem. Soc.“ will ich kurz noch einen Auszug der Reynold'schen Arbeit über Schwefelharnstoff voranschicken.

E. Reynold erhielt durch Erhitzen von Schwefelcyanammonium auf 170° einen Körper, der nach vollkommener Isolirung keine Reaction mehr mit Eisenchlorid gab. Er krystallisierte triklin, war weniger hygroskopisch als Schwefelcyanammonium, seine Lösung besaß auffallend bitteren Geschmack. Da die Analyse die Procentzahlen des Schwefelcyanammoniums giebt, aber die Reactionen desselben verschwunden sind, so musste das neue Individuum der isomere Schwefelharnstoff sein, dessen Substitutionsproducte bereits Dr. Hofmann entdeckt hat.

Eine Verbindung mit  $\text{NO}^3\text{H}$  wurde analytisch rein erhalten, dagegen keine mit Oxalsäure oder Salzsäure.

Folgende sind die mit Analysen belegten neuen Körper\*):



Es gelang Reynold durch Behandlung des Schwefelharnstoffs mit Silberoxydhydrat die Ueberführung in gewöhnlichen Harnstoff, von dem sich der neue Harnstoff durch mehr saure Eigenschaften unterscheidet.

In der Sitzung vom 21. Januar legte Maskelyne eine Arbeit über Canaibawachs vor.

Es ist das Wachs einer Palmenart, das härter als Bienenwachs, ein gelbes bis grünliches Ansehen hat, es schmilzt bei 84° C. und besitzt ein spec. Gew. von 0,9907.

Das Wachs wurde als zu  $\frac{1}{2}$  aus Melissinalcohol bestehend erkannt, durch die Oxydation dieses Alcohols beim Schmelzen mit KHO wurde eine bei 91° schmelzende Säure, die Melissinsäure, erhalten, deren Analyse und Silbersalzbestimmung beigegeben war. Eine Mischung von Benzol und Alcohol war im Stande, aus dem Wachs selbst Melissen zu extrahiren, und folglich muss dieser Wachsalkohol als solcher sich in dem Rohmaterial finden. Beobachtet wurden noch als Bestandtheile eine geringe Menge eines harzartigen (nicht analysirten) Körpers und eine Reihe von niederen Wachsalkoholen, deren verschiedene Schmelzpunkte von 72—87° liegen, als Hauptbestandtheil wurde das Cerotin angegeben.

Aus der Mutterlauge des Melissins krystallisierte noch ein bei

\*) Es sind Reynold's eigne Formeln.

98—105° C. schmelzender Körper, dessen Analyse für C 87,3 und 13,73 für H ergab.

Die Jodsubstitution des Melissins konnte nicht durch  $\text{Ag}^2\text{O}$  zerstzt werden, die Chlorsubstitutionsproducte wurden nicht individualisirt.

Dr. Paul legte 2 Stücke Stahl vor, die trotz eines auffallend hohen Phosphorgehaltes (0,24 pCt.) merkwürdig gute Resultate bei Prüfung der physikalischen Eigenschaften ergeben hatten. Es schloss sich hieran eine Discussion über den Einfluss des P auf die Qualität des Stahls, eine Frage, deren volle Entscheidung angesichts dieser Facta für offen gehalten werden dürfte.

Ich lege ein Muster eines Gemisches von Schwefelantimon mit ocherartigem Zersetzungspunkt (wahrscheinlich Stibolith) bei; es wird hier als gelbes Antimonoxyd in gröserer Menge auf den Markt gebracht werden.

Die gleichzeitig beigelegten Splitterchen erhärteter Kieselsäure zeigen unter dem Mikroskop die organischen Formen, welche im Juliheft der „Chemical Society“ von Roberts zuerst beschrieben wurden. Es ist ein deutlich erkennbarer Pilz, dessen Sporen aus der Atmosphäre in dialysirte Kieselsäure gefallen, hier nach kurzer Entwicklungszeit von der erhärtenden Kieselsäure versteinert wurden. Da es nach Barff leicht gelingt, durch Glycerin und andere Mittel die dialysirte Kieselsäure vollkommen durchsichtig zu erhalten und auch durch verschiedene Salze, Cu, Ag etc. beliebige Färbung ertheilt werden kann, so möchte ich die Gelegenheit benutzen, Mikroskopikern die Anwendung von Kieselsäure zum Präserviren von Präparaten zu empfehlen.

Dr. Moffat sandte mir auf mein Ersuchen Proben seiner Oleographien.

Er lässt Oeltropfen von gleicher Grösse auf eine ruhige Wasserfläche fallen. Die entstehenden Formen glaubt er für die Untersuchung und Prüfung von Oelen benutzen zu können, da ein Oel unter denselben Verhältnissen stets dieselben Zeichnungen giebt, die für jedes Oel charakteristisch sein sollen, und schon durch geringe Verunreinigungen verändert werden. Um diese Formen auf Papier zu übertragen, legt er ein Stück Papier auf die Oberfläche des mit Oel betropften Wassers und taucht es hierauf in eine wässrige Lösung von beliebiger Färbung. Die geölteten Stellen werden nur schwach gefärbt und es entstehen so Bilder wie die beigelegten.

Dr. Moffat glaubt diesen Procefs auch technisch verwerthen zu können. Bis jetzt scheint mir die Oleographie noch in ihrer Kindheit zu sein.

## Mittheilungen.

### 15. Alph. Oppenheim: Ueber die Siedepunkte der Allylverbindungen.

Hrn. Töllens neue Arbeit über Allylalkohol erlaubt es die Be-  
trachtung der Regelmässigkeiten in den Siedepunkten der Allylverbin-  
dungen weiter auszudehnen, als es bisher möglich war.

Danach zeigen die isomeren Allylbromür und gebromtes Propylen einen Siedepunktsunterschied von  $16^{\circ}$ , wenn, wie Hr. Töllens mittheilt, das erstere bei  $70^{\circ}$  das letztere bei  $54^{\circ}$  siedet.

Für das Chlorallyl (Siedepunkt  $44^{\circ} 5$ ) und das gechlorten Propylen (Siedepunkt  $23^{\circ}$ ) habe ich den Unterschied  $= 21^{\circ} 5$  gefunden, und für gewisse Chlorüre und Chlorobromüre, die sich von ihnen ableiten, steigt dieser Unterschied noch höher, jedoch nicht über  $25^{\circ}$ .

Man erhält durch Addition:

aus dem	siedend bei	aus dem	siedend bei	Differenz
Chlorallyl . . . . .	$21^{\circ} 5$	gechlorten Propylen . . . . .	$23^{\circ}$	$21^{\circ} 5$
Chlorpropylen . . . . .	$96^{\circ}$	Methylchloracetol . . . . .	$73^{\circ}$	$23^{\circ}$
$C_3 H_5 Cl Br_2$ . . . . .	$195^{\circ}$	$C_3 H_5 Cl Br_2$ . . . . .	$170^{\circ}$	$25^{\circ}$
$C_3 H_4 Cl Br$ . . . . .	$126^{\circ} 7$	$C_3 H_4 Cl Br$ . . . . .	$105^{\circ}$	$21^{\circ}$

Interessant ist auch der Vergleich der Siedepunkte der Allylverbindungen und Aethylverbindungen, die ein Kohlenstoffatom weniger enthalten als jene. Ich stelle die Siedepunkte dieser Körper in der folgenden Tabelle neben einander.

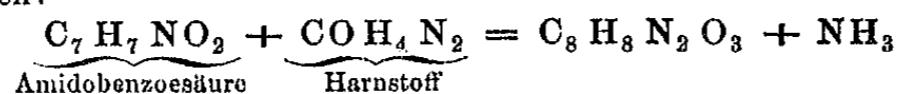
Chloräthyl $11^{\circ}$	Chlorallyl $44^{\circ} 5$	Differenz $33^{\circ} 5$
Jodäthyl $72^{\circ} 2$	Jodallyl $103^{\circ}$	- $30^{\circ} 8$
Bromäthyl $40^{\circ} 7$	Bromallyl $70^{\circ}$	- $29^{\circ} 3$

Der Siedepunktsunterschied zwischen Chloräthyl und Jodäthyl beträgt  $61^{\circ} 2$ , und der des Bromäthyls liegt von dem des Jodäthyls um  $31^{\circ} 5$ , von dem des Chloräthyls um  $29^{\circ} 7$  entfernt, also nahezu in der Mitte zwischen beiden. Dieselbe Erscheinung finden wir bei den entsprechenden Methyl- und Butylverbindungen. Zwischen den Siedepunkten des Jodallyls und Chlorallyls existiert eine nahezu eben so grosse Differenz ( $58^{\circ} 5$ ). Dagegen liegt hier der Siedepunkt des Bromäthyls dem des Chloräthyls um fast 8 Grade näher als dem des Jodäthyls. Diese, sowie die oben angedeutete Unregelmässigkeit würde zurücktreten, wenn man annehmen wollte, dass der wahre Siedepunkt des Bromallyls nicht bei  $70^{\circ}$  sondern bei etwa  $73^{\circ}$  liegt.

Ob diese Unregelmässigkeit daher röhren mag, dass dem untersuchten Bromallyl ein wenig Bromisopropyl beigemengt war, welches, durch die Analyse nicht nachweisbar, den Siedepunkt herunterdrücken würde, oder ob es sich dabei um eine feine Isomerie handelt, ähnlich denen, welche Hr. Wurtz in der Amylreihe constatirt hat, muss fürs Erste dahingestellt bleiben.

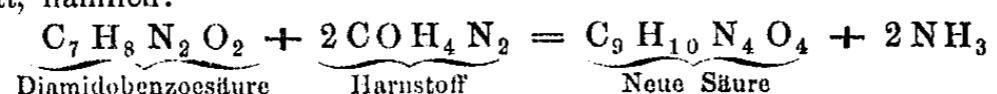
16. Peter Grieß: Ueber die Einwirkung des Harnstoffs auf  
aromatische Amidosäuren.

Wird in geschmolzenen Harnstoff Amidobenzoësäure eingetragen, die Mischung hernach noch einige Minuten im gelinden Schmelzen erhalten, die Schmelze darauf in ziemlich viel heißem Wasser gelöst und dann mit Salzsäure übersättigt, so bildet sich beim Erkalten ein reichlicher Niederschlag einer in kleinen weissen Nadeln krystallisirenden Säure. Alle Eigenschaften der letztern führen zu der Annahme, daß dieselbe identisch ist mit der Säure  $C_8H_8N_2O_3$ , welche ich schon vor längerer Zeit durch Einwirkung von Salzsäure auf die basische Verbindung  $C_{20}H_{30}N_4O_9$  — aus Cyan und Amidobenzoësäure entstanden — erhalten habe. Diese neue Bildungsweise der Säure  $C_8H_8N_2O_3$  kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Man kann dieser Gleichung gemäß annehmen, daß in dem Molekül des Harnstoff einfach 1 Atom Ammoniak durch 1 Atom Amidobenzoësäure ersetzt wird.

Läßt man in der angegebenen Weise Harnstoff auf Diamidobenzoësäure einwirken, so findet eine etwas verschiedene Umsetzung statt, nämlich:



Hier werden also in zwei Molekülen Harnstoff zusammen, zwei Atome Ammoniak durch 1 Atom Diamidobenzoësäure ersetzt. Die so entstehende neue Säure  $C_9H_{10}N_4O_4$  ist selbst in heißem Wasser und Alkohol nur sehr schwer löslich. Versetzt man ihre kochende ammoniakalische Lösung mit Salzsäure, so wird sie beim Erkalten fast vollständig abgeschieden, in kleinen, weissen körnigen Krystallen. Von ihren Salzen habe ich bis jetzt nur das Bariumsalz untersucht. Es krystallisiert in Warzen, die leicht löslich sind in heißem Wasser und schwer löslich in kaltem. Bei  $130^{\circ}$  getrocknet hat es die Zusammensetzung  $C_9H_9BaN_4O_4$ .

Ich habe den Harnstoff auch noch auf mehrere andere Amidosäuren aus der aromatischen Gruppe einwirken lassen und dabei in allen Fällen neue Säuren erhalten, über die ich jedoch erst später genauere Mittheilungen zu machen gedenke. Hier will ich nur erwähnen, daß die so aus Amidosalicylsäure entstehende Säure in heißem Wasser schwer löslich ist und daraus in kleinen weissen Blättchen krystallisiert. Die aus Amidohippursäure entstehende Säure ist dagegen leicht löslich in heißem Wasser und krystallisiert in weissen

\*) Zeitschrift für Chemie. 4. Bd. 389.

rhombischen Tafeln. Aus Pikraminsäure (Amidodinitrophenylsäure) erhält man wiederum eine schwerlösliche Säure, die, je nachdem man sie aus heißem Wasser oder Alkohol umkrystallisiert, entweder in feinen Nadeln oder in bündelförmig vereinigten, messinggelben Blättchen erhalten wird.

Fast alle die erwähnten Säuren bilden sich in fast theoretischen Quantitäten und es gehören die besprochenen Synthesen ganz gewiss zu den sichersten und elegantesten, welche die Chemie aufzuweisen hat\*).

Burton on Trent, 28. Jan. 1869.

\*) In dem mir so eben zugekommenen Decemberheft der Ann. d. Chem. u. Pharm. erwähnt Schiff, daß er den Diphenylharnstoff nach Baeyer durch Einwirkung von Anilin auf gewöhnlichen Harnstoff dargestellt hat. Diese Methode der Darstellung des Diphenylharnstoffs ist den von mir ausgeführten Synthesen sehr ähnlich, es war mir jedoch die Anstellung der hier beschriebenen Versuche nicht bekannt.

Nächste Sitzung am 8. Februar.

## Sitzung vom 8. Februar.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocols der vorigen Sitzung werden gewählt:

1) Zu einheimischen Mitgliedern  
die Herren:

E. Pfeifer, stud. chem., Berlin,  
Schellbach, Dr. phil., Oberlehrer, Berlin,  
C. Wülbbern, stud. chem., Berlin.

Zu auswärtigen Mitgliedern

die Herren:

Alex. A. Curti, Fabrikbesitzer, Neustadt bei Wien,  
G. Kühn, Dr. phil., Dirigent der Versuchsstation in Möckern.  
E. Meusel, Dr. phil., London,  
B. Tollens, Dr. phil., Paris,  
A. Wuth, Dr. phil., Accrington (England).

Der Präsident verliest den Entwurf einer Eingabe an den Kanzler des Norddeutschen Bundes, welcher von der in der außerordentlichen Versammlung vom 23. Januar d. J. ernannten Commission (s. Nr. 2) berathen und abgefasst wurde.

Der Entwurf wird nach kurzer Discussion durch Majorität *en bloc* angenommen und dem Vorstande zur Beförderung überwiesen. Der selbe lautet wie folgt.

An den Kanzler des Norddeutschen Bundes  
Herrn Grafen von Bismarck-Schönhausen.

Excellenz.

Dem Vernehmen nach liegt die Absicht vor, für die Staaten des Norddeutschen Bundes ein allgemeines Gesetz zu erlassen, nach welchem Erfindungspatente nicht mehr ertheilt werden sollen.

Diese Nachricht hat die Deutsche Chemische Gesellschaft in Berlin veranlaßt, über das Patentwesen in Berathung zu treten und sie hat den unterzeichneten Vorstand beauftragt, Ew. Excellenz ihre Auffassung dieser Frage zur hochgeneigten Kenntnisnahme und Berücksichtigung gehorsamst zu unterbreiten.

Die Gesellschaft fühlt sich zu einem solchen Schritte berechtigt, ja verpflichtet, weil die Regelung des Patentwesens in den Staaten des Norddeutschen Bundes die Interessen ihrer Mitglieder in hohem Grade berührt, von denen viele unter den mannigfachsten Verhältnissen, als Naturforscher oder Techniker, als Industrielle oder Käufléute im In- und Auslande Gelegenheit gehabt haben, Erfahrungen über die Wirkung verschiedener Patentgesetzgebungen zu sammeln.

Auf Grund dieser vielseitigen Erfahrungen erachtet die Gesellschaft die Ertheilung von Erfindungspatenten als eine im wohlverstandenen Interesse der Gesamtheit liegende Massregel, indem sie darin einen mächtigen Hebel für die wissenschaftliche Forschung, die Entwicklung der Industrie, somit für Förderung des nationalen Wohlstandes erblickt.

In diesem Sinne giebt die Deutsche Chemische Gesellschaft zu Berlin den Ergebnissen ihrer Berathung über die Patentfrage in folgenden Sätzen Ausdruck.

1. Ein einheitliches Patentgesetz und eine einheitliche Patentbehörde sind für das Gesamtgebiet des Deutschen Zollvereins zu erstreben.
2. Das Patent sichere dem Erfinder, event. seinem Rechtsnachfolger das Eigentumsrecht an seiner Erfindung.
3. Jede Vorprüfung bei Anmeldung einer zu patentirenden Erfindung ist unzulässig.
4. Die Erfindung ist alsbald nach der Anmeldung unter provisorischem Schutze zu veröffentlichen.
5. Wird Einspruch gegen Patentirung binnen einer gewissen Frist erhoben, so werde eine Prüfung eingeleitet und Entscheidung vor einem Gerichtshofe unter Zuziehung von Sachverständigen herbeigeführt. Gegen dessen Entscheidungen stehe den Parteien noch ein Recurs an eine Appellations-Instanz offen.
6. Einspruch gegen Patentirung einer angemeldeten Erfindung kann erhoben werden,
  - 1) wenn um Patentirung eines allgemeinen Princips nachgesucht wird,
  - 2) wenn der Erfindung die nötige Neuheit oder Priorität fehlt.
7. Die Dauer des Patents betrage 15 Jahre.
8. Zur industriellen Ausführung eines Patents verpflichtet die Ertheilung desselben nicht.
9. Der Patentinhaber sei zu einer mit den Jahren steigenden Steuer verpflichtet; mit dem Aufhören dieser Zahlung erlischt das Patent.
10. Ausländer und Inländer haben dem Patentgesetze gegenüber gleiche Rechte und gleiche Pflichten.

Diese Vorschläge stimmen im Wesentlichen mit den Ansichten

des Vereins Deutscher Ingenieure und der Aeltesten der Kaufmannschaft von Berlin uberein. Die Deutsche Chemische Gesellschaft findet in dieser Uebereinstimmung eine erfreuliche Gewähr, daß dieselben dem allgemeinen Interesse entsprechen.

Im Namen des Vorstandes der Deutschen Chemischen Gesellschaft

Der zeitige Präsident

A. W. Hofmann.

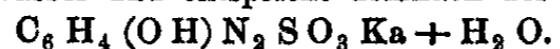
### Vorträge.

#### 17. R. Schmitt und L. Glutz: Ueber Diazophenole.

In einer früheren Mittheilung\*) hat der Eine von uns die Darstellung und Eigenschaften der den beiden Mononitrophenolen entsprechenden Amido- und Diazoverbindungen beschrieben und auf deren grosse Reactionsfähigkeit gegen verschiedene Agentien hingewiesen. Bei gemeinsamer Fortsetzung dieser Arbeiten haben wir an den Diazophenolen eine Eigenschaft aufgefunden, die, wie es scheint, den Diazokörpern überhaupt eigenthümlich ist.

Wird eine mit Ortho- oder Matadiazophenol versetzte conc. wässerige Lösung von saurem schwefligsaurem Natron zum Kochen erhitzt, so erfolgt rasche Auflösung ohne Stickstoffentwicklung. Die erkaltende, stark gelb gefärbte Lösung scheidet bald kleine aber deutliche Krystalle des beim Proces gebildeten Natronsalzes aus. Zusatz einer gesättigten Auflösung von Chlorkalium zu der noch klaren Flüssigkeit bewirkt eine raschere und vollständigere Ausscheidung, welche aus dem schwerer löslichen Kalisalze besteht. Durch dreimaliges Umkristallisiren aus stark verdünntem Weingeist haben wir die Kalisalze beider Modificationen vollständig rein bekommen. Die Matadiazoverbindung bildet kleine goldgelbe Schüppchen. Diejenige des Orthodiazophenols hellgelb gefärbte Nadeln. Die ausgeführten Analysen stimmen auf eine Verbindung, die die Elemente des Diazophenols und des sauren schwefligsauren Salzes enthält.

Das matadiazophenolschwefligsäure Kali krystallisiert mit einem Molecül Krystallwasser und entspricht demnach der Formel:



Das Orthosalz krystallisiert wasserfrei.

Die Diazosalicylsäure und das Diazotoluol zeigen nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen ein ganz analoges Verhalten. Dichlor-diazophenol, dessen Darstellung und Eigenschaften wir in Nachfolgendem mittheilen, verbindet sich ebenfalls mit sauren schwefligsauren Alkalien.

\*) Diese Berichte S. 67.

Dieser bis jetzt noch nicht bekannte Diazokörper, ist in reichlicher Menge und verhältnismäsig kurzer Zeit aus krystallisirtem Phenol rein zu erhalten, wenn in folgender Weise verfahren wird.

Zu einer conc. wässerigen Lösung von phenolschwefelsaurem Natron wird Salpetersäure von 1,35 spec. Grm., welche vorher mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt worden ist, in solcher Menge hinzugesetzt, als die Bildung von Mononitrophenolschwefelsäure verlangt. Ist die Nitrirung durch Erwärmen auf 40—50° C. eingeleitet, so kann das Gemisch sich selbst überlassen bleiben. Die Flüssigkeit färbt sich dabei tief dunkelbraun und nach längerem Stehen setzt sich das Natronsalz der Nitrophenolschwefelsäure in gut ausgebildeten granatrothen Krystallen ab.

Durch Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung derselben lässt sich der Schwefelsäurerest mit Leichtigkeit wieder abspalten und werden dabei noch zwei Wasserstoffatome durch Chlor substituirt. Die gelbrothe Flüssigkeit verliert ihre Farbe in dem Maße, als sich aus derselben schwere orangefarbene Krystalle ausscheiden, die aus reinem Dichlornitrophenol bestehen. Seine Eigenschaften stimmen mit dem von Fischer (Zeitschrift f. Chemie N. F. Bd. IV., S. 386) auf andere Weise dargestellten Dichlornitrophenol genügend überein, so dass keine Zweifel über die Identität der beiden Verbindungen aufkommen kann. Die Reduction zu salzaurem Amidodichlorphenol vermittelst Zinn und Salzsäure geht, wie auch Fischer angiebt, sehr rasch von statten. Die Schwerlöslichkeit des Amidokörpers in conc. Salzsäure ermöglicht die Trennung vom Zinn ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff. Es ist nur nothwendig, die vom unangegriffenen Zinn abgegossene Lösung mit dem gleichen Volumen conc. Salzsäure zu übergießen, die abgeschiedene Krystallmasse zwischen Gypsplatten abzupressen, in wenig Wasser zu lösen und noch einmal mit Salzsäure zu fällen, um zur reinen Substanz zu gelangen.

Mit bemerkenswerther Leichtigkeit verwandelt sich das salzaure Amidodichlorphenol mit salpetriger Säure in die entsprechende Diazo-verbindung, welche salzsäurefrei ist. Die Azotirung kann sowohl in wässriger als alkoholischer Lösung vorgenommen werden. Im ersten Falle fällt es aus der Flüssigkeit als ein gelb-braunes flockiges Pulver nieder, das sich trocknen und aus Alkohol umkristallisiren lässt. Die Analyse desselben führte zu der Formel  $C_6 H_2 Cl_2 O N_2$ . In trockenem Zustand gerieben wird dasselbe ungemein elektrisch.

Eine Beobachtung, die wir bei der Darstellung der Nitrophenolschwefelsäure nach der oben beschriebenen Art gemacht haben, wollen wir nicht unterlassen mitzutheilen, um so mehr, als dieselbe einige Bedeutung für die Kreosotindustrie haben möchte. Wird das Natron-salz dieser Säure mit einem Ueberschuss von conc. Salpetersäure behandelt, so gelingt es leicht, die Nitrirung und Oxydation bis zur Bil-

dung von Pikrinsäure zu treiben. Durch annähernd quantitative Versuche haben wir festgestellt, dass durch eine derartige successive Nitrirung aus 100 Th. Phenol 150 Th. schön krystallisierte Pikrinsäure erhalten werden können, mit Anwendung von nicht mehr als 4—5 Aeq. Salpetersäure.

Auf die schwefligsauren Diazoverbindungen beabsichtigen wir später ausführlicher zurückzukommen.

Cassel, Laboratorium der höheren Gewerbeschule im December 1868.

Der Präsident bemerkt, die eben gelesene Abhandlung beanspruche, ganz abgesehen von ihrem werthvollen Inhalte, die lebhafte Theilnahme der Gesellschaft, in sofern sie zu der erfreulichen Hoffnung berechtige, dass Hr. Schmitt durch die schwere Verletzung, welche sein Auge bei der Explosion einer mit verflüssigtem Schwefelwasserstoff gefüllten Glasröhre erlitten habe, in seiner wissenschaftlichen Thätigkeit nicht dauernd behindert sein werde.

18. A. Ladenburg: Ueber eine neue Bildungsweise des Kohlenoxysulfids.

In einer Mittheilung, welche ich der Chemischen Gesellschaft in ihrer letzten Sitzung machte, habe ich versucht, für das Auftreten des Kohlenoxysulfids eine Regel zu geben, deren Richtigkeit ich für einen speciellen Fall erwiesen habe. Die Allgemeinheit des Satzes war dadurch beschränkt, dass dem Wortlauten nach nur dann die Bildung des neuen Gases zu erwarten war, wenn von zwei verschiedenen Molekülen das eine Sauerstoff, das andere Schwefel abgab. Theoretisch lässt sich kein Grund angeben, weshalb das Kohlenoxysulfid nur auf Kosten zweier Moleküle entstehen solle; ich habe jene Beschränkung nur deshalb gemacht, weil ich der Erfahrung nicht vorgreifen wollte. Gleichzeitig waren meine Versuche dahin gerichtet, einen Körper zu finden, der selbständig die Bildung des Than'schen Gases bewirken konnte. Der Gedanke an Kekulé's Thiacetsäure lag nahe, da diese schon die Gruppe COS enthält, wenn auch vielleicht in anderer Bindungsweise als im Kohlenoxysulfid. Die gewünschte Zersetzung konnte auf elektrolytischem Wege, durch Wärmezufuhr oder durch Brom erfolgen. Der erste Weg versprach den sichersten Erfolg, doch verlangte er auch eine grosse Menge Materials. Ich versuchte deshalb nur die beiden anderen Methoden.

Das Resultat der Einwirkung des Broms, welche schon in der Kälte beginnt, habe ich noch nicht genügend festgestellt. Ich berichte daher heute nur über die Zersetzung der Thiacetsäure beim Erhitzen. Schon Kekulé und Ulrich haben darüber Angaben gemacht; der

letztere hat bis auf  $180^{\circ}$  erwärmt und das Auftreten von  $\text{H}_2\text{S}$  beobachtet. Meinen Versuchen nach liegt die Zersetzungstemperatur höher, obgleich schon bei  $120^{\circ}$  geringe Mengen von Gas gebildet werden. Ich musste bis gegen  $300^{\circ}$  erhitzten, um genügendes Material zur Untersuchung zu erhalten. Das Gas besteht etwa zu  $\frac{2}{3}$  aus Schwefelwasserstoff, während der Rest Kohlenoxysulfid enthält. Ob gleichzeitig auch Grubengas oder Methyl gebildet wird, wage ich nicht zu behaupten. Ich konnte nach der Absorption der schwefelhaltigen Verbindungen die Anwesenheit eines brennbaren Gases beobachten, doch mag dies Wasserstoff oder Kohlenoxyd gewesen sein. Die zum Versuch dienenden Röhren waren mit einer schwarzen Masse erfüllt, so dass jedenfalls eine tief greifende Zersetzung stattfindet und eine Formelgleichung nicht am Platze scheint.

**19. A. Baeyer: Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Zuckerkörper.**

Kocht man Traubenzucker mit einem Gemenge von Fünffach-Chlorphosphor und Phosphoroxychlorid mit Wasser, so scheiden sich amorphe farblose Flocken ab, die sich beim Kochen in Wasser lösen. Dies deutet auf eine Anhydrid- oder Chloridbildung hin, da der Zucker sich aber bei längerem Erwärmen unter Bräunung zersetzt, so kann die Reaction auf diesem Wege nicht zu Ende geführt werden. Baumwolle verhält sich ähnlich, erhitzt man dagegen Schiefsbaumwolle mit etwa 6 Theilen Fünffach-Chlorphosphor und etwas Phosphoroxychlorid auf  $200^{\circ}$ , so löst sich dieselbe ohne alle Bräunung in dem Phosphoroxychlorid auf. Verjagt man letzteres und den aufgelösten Fünffach-Chlorphosphor bei  $170^{\circ}$  durch einen trocknen Luftstrom, so bleibt eine zähe farblose Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten zu einem spröden Gummi erstarrt. Dieser Körper besitzt einen lange haftenden scharfen Geruch nach Chlorphosphor, ist in Aether und Alkohol löslich. In Wasser ist er unlöslich, beim Kochen damit findet eine Zersetzung statt, und es hinterbleibt eine schmierige Masse. Kalilösung löst die Substanz unter Bräunung beim Erwärmen; Jodwasserstoff, damit erhitzt, scheidet Jod ab. Der Körper ist vermutlich ein Chlorid der Cellulose oder des Zuckers, ähnlich den Chloriden des Manufts.

**20. A. Oppenheim: Verhalten nitrirter Kohlenwasserstoffe gegen Phosphorchloride.**

Im Anschluß an die eben von Herrn Baeyer vorgetragene Arbeit, mag es von Interesse sein, einige Versuche anzuführen, welche die große Stabilität der Nitrogruppe in ihrem Verhalten zu Phosphorchloriden beweisen. Nitrobenzol wird von  $\text{PCl}_5$  bei  $180^{\circ}$

nicht angegriffen. Das Chlorid krystallisiert beim Erkalten aus der Lösung aus. Binitrobenzol, Nitronaphthalin und Binitronaphthalin wurden bei derselben Temperatur mit Phosphortrichlorid und mit Phosphoroxychlorid erhitzt ohne sich zu verändern. Die umgebende Flüssigkeit diente nur als gutes Krystallisierungsmittel. Da von verschiedenen Chemikern sowohl die Verbindung  $\text{NOCl}_2$  wie  $\text{NOCl}$  durch Einwirkung von Salzsäure oder Phosphorchlorid auf Salpetersäure, Nitrate und Stickstoffperoxyd erhalten worden ist, so muß das angeführte Verhalten der nitirten Kohlenwasserstoffe auffallend erscheinen.

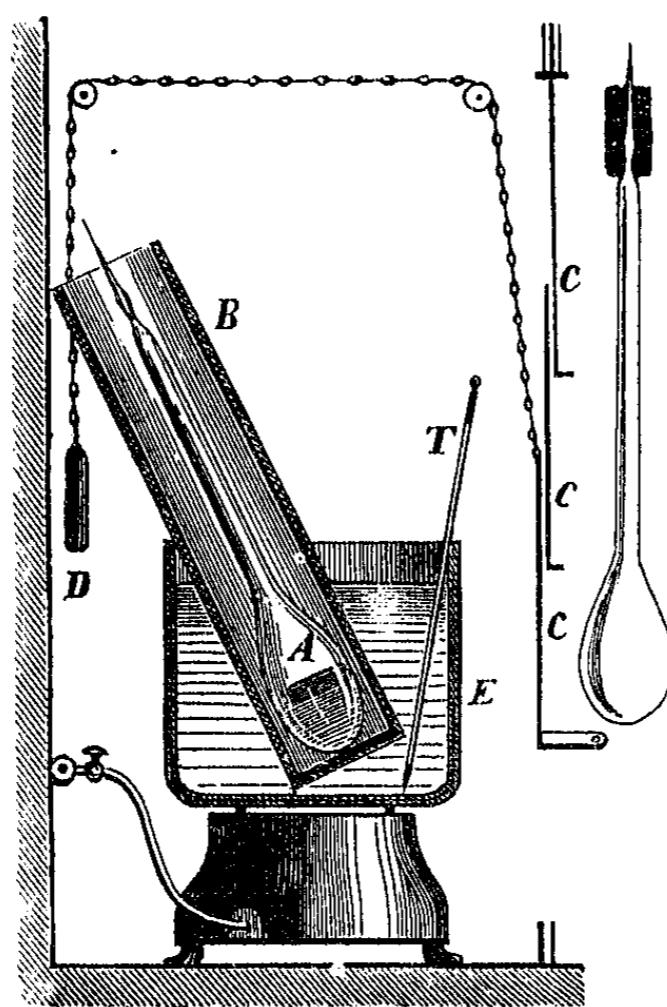
21. **A. Oppenheim:** Ueber das Erhitzen gröserer Mengen von Flüssigkeit über ihren Siedepunkt.

Die Nothwendigkeit in geschlossenen Gefäßen zu operiren, ist heute unumgänglich. Viele der wichtigsten Reactionen treten erst oberhalb des Siedepunktes der Reagentien ein. Andere Substanzen zersetzen sich, wenn man sie in offenen Gefäßen erhitzt oder verlieren an Werth wie concentrirte Lösungen von Jodwasserstoff, von Ammoniak oder anderen Gasen. Wenn nur kleine Mengen in Angriff genommen werden, so dienen zugeschmolzene Röhren, um diese Uebelstände zu umgehn. Wo es sich aber um die Darstellung gröserer Quantitäten handelt, ist man in deutschen und englischen Laboratorien bisher auf die Anwendung kostspieliger metallener Digestoren oder zugekorkter Flaschen (Sodawasserflaschen) angewiesen. Die Schwierigkeit, solche Flaschen sicher zu verschließen, darin entstandene Gase aufzufangen, mehr als alles aber die Schwierigkeit, sie zu öffnen, ohne bei vorhandenem innerem Druck von ihrem Inhalt zu verlieren, haben ihre Anwendung auf seltene Fälle beschränkt.

Ein einfacher Apparat, welcher seit Jahren in französischen Laboratorien in Gebrauch ist, umgeht diese Schwierigkeiten vollständig. Derselbe empfiehlt sich auf das Wärmste durch seine verhältnismässige Sicherheit und Wohlfeilheit und durch die Einfachheit der für ihn erforderlichen Manipulationen. Nur mit Mühe wird er von denen entbehrt, die sich an seinen Gebrauch gewöhnt haben.

Er besteht aus birnförmigen Kolben („Matras“), aus sehr starkem, zähem, gutgekühlten Glase von verschiedenem Volum. Es sind deren vier Größen in Gebrauch, von denen die kleinste etwa 100 Grm., die grösste etwa 1000 Grm. Wasser fasst. Der Kolben läuft in einen langen Hals aus. Ich will die ungefähren Dimensionen der grössten Art anführen. Der Hals derselben ist annähernd 1 Meter oder 3 Fuß lang, bei einem Durchmesser von etwa 3 Decimeter (oder 1 Zoll). Der Bauch ist in der Mitte etwa 10 Decimeter weit und etwa 16 Decimeter lang. Das Glas ist am Boden des Gefäßes bis 6 Millimeter, am Halse bis

4 Millimeter dick. Es ist weich genug, um leicht ausgezogen zu werden. Ein Kolben von den angeführten Dimensionen kann 5—6 Mal dienen, bevor er zu kurzhalsig wird, um ferner ausgezogen zu werden. Dass ein solcher Apparat mehr Vorsicht verlangt, als Glasröhren, ist selbstverständlich. Vor Allem darf keine Reaction darin vorgenommen werden, bei welcher grössere Mengen von Gasen auftreten. Hierüber hat man sich durch Vorversuche in Röhren zu unterrichten.



Nu: wenn die entstehenden Gase an Menge unbedeutend oder sehr leicht condensirbar, oder von der umgebenden Flüssigkeit absorbirbar sind, ist der Gebrauch der Matras zulässig. Bei der Erzeugung von Allylengas aus Brompropylen und Natriumäthylat lässt sich nur auf diesem Wege eine theoretische Ausbeute erzielen. Ein Matras von den angeführten Dimensionen dient bequem dazu, um 40 Gramm Brompropylen  $C_3H_6Br_2$  auf einmal in Allylen umzuwandeln. Ich habe für diesen Fall der Spitze eine Form gegeben, welche die beistehende Figur wiedergiebt, sie nämlich in der Mitte verdickt, wodurch das Kautschukrohr fest aufsitzt. Das letztere wird mit

einer Bunsen'schen Klemmschraube zugeklemmt und dann die feine Spitze in dem Kautschukrohr abgebrochen.

In den meisten Fällen ist es sicherer, den Matras vor der Lampe zu öffnen, nachdem derselbe völlig erkaltet und mit Handtüchern umwickelt ist. Die Art der Erwärmung ergiebt sich aus der Figur. Der Matras A wird in eine eiserne, oben offene Hülle B gesteckt und seine Spitze durch einen aufgesetzten durchbohrten Kork geschützt. Ein Wasserbad, ein großer eiserner Topf, welcher 6 solcher Hüllen fasst, oder ein Oelbad E von kleineren Dimensionen mit eingesenktem Thermometer T wird auf einem Gasofen erhitzt. Der ganze Apparat steht unter einem Schornstein in einer Nische, deren Rückwand und Seitenwände aus Mauerwerk bestehen. Die Vorderwand

bildet ein eisernes Rouleaux CCC mit Gegengewichten D, welches heruntergezogen wird, wenn man den Apparat erhitzt.

Bei Explosionen werden die Trümmer in den Schornstein geschleudert oder von der eisernen Hülle zurückgehalten, ohne die Umstehenden verletzen zu können. Die beschriebene Einrichtung röhrt im Wesentlichen von Hrn. Wurtz her, in dessen vortrefflichem Laboratorium täglich 8 oder mehr solcher Kolben erhitzt werden. Als bester Schutz gegen die Gefahr bewährt es sich, dieselbe nicht zu vergessen. Wenn Grund zu Befürchtungen vorliegt, wird beim Oeffnen des Matras der Kopf durch starke engmaschige Drathmarken geschützt, welche ihn bis über die Ohren bedecken. Während offene Gefäße und zugeschmolzene Röhren häufig Unglücksfälle veranlaßt haben, ist ein solcher durch verschlossene Matras so weit mir bekannt noch nicht veranlaßt worden. Möchten diese Zeilen dazu beitragen, der bewährten Methode auch in Deutschland Eingang zu verschaffen.\*)

Ein Hauptvortheil der Matras besteht darin, große Oberflächen der reagirenden Substanzen mit einander in Berührung zu bringen. Es geschieht das für kleine Mengen Substanz bekanntlich durch wägrecht stehende Oelbäder. Da man bei diesen schwer eine gleichmäßige Temperatur erzeugt, so dürfte es sich empfehlen, statt derselben wägrecht stehende Oelbäder anzuwenden. Es würde dazu genügen, die Bunsen'schen Luftbäder mit doppelten Wänden zu versehen, zwischen denen das Oel enthalten ist.

### Correspondenzen.

22. Ch. Friedel, d. d. Paris den 6. Februar 1869.

In der Montagsitzung der Academie am 1. Februar hat Hr. Wurtz im Namen der Hrn. Tollens und Henninger deren Arbeit, über welche ich Ihnen schon in meinem letzten Briefe einen Auszug über sandte, eingereicht.

Hr. Balard theilte im Namen des Hrn. Berthelot den weiteren Verlauf der Arbeit dieses Chemikers mit, deren ersten Theil Sie in den Comptes rendus vom 25. Januar finden. Er hat im ersten Theile eine Methode angegeben, nach welcher er die verschiedenen Kohlenstoffarten trennt; dieselbe besteht darin, die Substanzen in der Art zu oxydiren, daß sie bei niederer Temperatur wiederholt mit einem Gemisch von chlorsaurem Kalium und rauchender Salpeter-

\* Die beschriebenen Glaskolben sind in der Glashandlung von Hrn. Baudet, Rue St. André des Arts in Paris vorrätig. Der Preis der größten derselben stellt sich auf cc. 1 Franc 50 Centimes.

säure behandelt werden. Es gelingt unter diesen Umständen, die amorphen Kohlenstoffarten vollständig zu lösen und die Graphitarten in Graphitsäure überzuführen, während der Diamant, selbst als feines Pulver, vollständig widersteht.

Die Graphitsäure, für welche Hr. Berthelot den Namen Graphitoxyd vorschlägt, hat, wenn sie in einer Röhre erhitzt wird, die Eigenschaft, sich unter Erzeugung von Funken zu zersetzen und dabei ein schwarzes Pulver zu geben, welches noch Wasserstoff und Sauerstoff enthält.

Wird dieses Pulver, für welches Hr. Berthelot den Namen Pyrographitoxyd vorschlägt, mit einem Gemisch von chlorsaurem Kalium und rauchender Salpetersäure behandelt, so liefert es lösliche Producte und eine weit geringere Quantität Graphitoxyd, als diejenige war, aus welcher das Pyrographitoxyd erzeugt wurde. Man kann auf diese Art schliefslich allen Graphit vollständig lösen und behält als Rückstand Diamant.

Es muß hier bemerkt werden, daß Hr. Berthelot mit vollem Recht nur die Körper als Graphit betrachtet, welche Graphitoxyd geben, die Gaskohle, die Coaks und andere glänzende, in hoher Temperatur erhaltene Kohlenarten sind kein Graphit, wie man es zuweilen behauptet hat.

In seiner zweiten Abhandlung setzt der Verfasser das Studium der Graphitarten fort. Die Untersuchung der Graphitoxyde führt ihn auf drei verschiedene Arten: der natürliche Graphit, der Gufseisengraphit und der, welcher sich in kleiner Menge bildet, wenn man den elektrischen Funken zwischen zwei Polen von Gaskohle überschlagen läßt, und zwar an dem Pole, der sich dabei schalenförmig aushöhlt.

Das Graphitoxyd aus dem natürlichen Graphit hat die Eigenschaft, beim Austrocknen zusammen zu ballen und eine, dem äusseren Ansehen nach, lederartige Masse zu bilden. Es läßt sich wohl reinigen, indem man es in Pyrographitoxyd überführt, aber die glänzenden Blättchen, welche man in der Flüssigkeit schwimmen sieht, vereinigen sich von Neuem beim Austrocknen.

Das Graphitoxyd, welches aus dem Gufseisengraphit dargestellt ist, verhält sich anders, es bleibt ebenso wie das des elektrischen Graphits — wenn man diesen Ausdruck gebrauchen darf — in kleinen, nicht zusammenballenden Schuppen zurück.

Unterschiede ähnlicher Art machen sich auch bei den Producten geltend, welche beim Behandeln der Graphitoxyde verschiedenen Ursprungs mit Jodwasserstoff entstehen. Man erhält Körper mit mehr Wasserstoff als die Graphitoxyde, ohne selbst zu den Kohlenwasserstoffen aufsteigen zu können. Diese Körper enthalten noch Jod. Ich kann hier nicht auf die Einzelheiten der Unterschiede eingehen, welche Hr. Berthelot an diesen Producten gefunden hat, ich füge nur noch

hinzu, dass sie Graphitoxyd mit den ursprünglichen Eigenschaften wieder regeneriren, wenn sie oxydirt werden.

In einer dritten Abhandlung, welche am nächsten Montag überreicht werden dürfte, behandelt Hr. Berthelot verschiedene Arten von amorphem Kohlenstoff. Er fand, dass alle unter Bildung humusartiger Substanzen oxydirt werden, und ist deshalb geneigt, sie als Condeusationsproducte zu betrachten, deren Character, wie es scheint, bis zu einem gewissen Punkte sich in den Derivaten erhalten kann.

Die Sitzung der Academie bot außer diesem nur noch eine Arbeit der Hrn. Tardieu und Roussin über die giftigen Eigenschaften des Corallins, auf welche die Aufmerksamkeit durch Zufälle, welche der Gebrauch mit diesem Stoff gefärbter Strümpfe verursacht hatte, gezogen worden war.

In der gestrigen Sitzung der Société chimique zeigte Hr. Berthelot an, dass verschiedene Kohlenstoffverbindungen sich leicht und auf regelmässige Weise oxydiren, beim Behandeln von mit wenig Wasser angefeuchteter Chromsäure. Die Chromsäure allein wirkt anders als chromsaures Kali und Schwefelsäure; diese letztere Säure wirkt sowohl auf die Kohlenstoffverbindungen selbst ein, als auch auf die Producte, welche sich bilden. Das Kamphin nimmt bei ungefähr  $46^{\circ}$  mit Leichtigkeit ein Atom Sauerstoff auf, wie der Verfasser es auch schon beim Behandeln mit Platin schwarz beobachtet hat. Das Propylen wandelt sich sehr leicht in Aceton um. Das vollkommen reine Acetylen lieferte Aldehyd, es musste indessen auf  $120^{\circ}$  erhitzt werden. Das Amylen wird mit Heftigkeit angegriffen und giebt verschiedene Producte.

Nachdem Hr. Salet über die von Hrn. Frankland beobachtete Erscheinung der Continuität des Spektrums des unter Druck brennenden Wasserstoffs gesprochen hatte, sagte er, dass er bei Versuchen, die er zu andern Zwecken gemacht habe, Gelegenheit gehabt habe, zu beobachten, dass brennender Wasserstoff in Sauerstoff von gewöhnlichem Druck ebenfalls ein ununterbrochenes Spektrum erzeuge. Er verglich dieses interessante Factum mit dem, welches brennender Schwefel darbietet, der ein continuirliches Spektrum giebt, und bei Einführung eines Theilchens in den unteren Theil der Flamme einer „philosophischen“ Lampe dieselben Strahlen erzeugt, welche man in den Geissler'schen Röhren beobachtet. Er gab noch eine Auseinandersetzung des merkwürdigen Falles, dass eine Flamme von reinem Wasserstoff, die vollständig farblos ist, sich intensiv blau färbt, wenn man sie auf die Oberfläche von Glas, Platin etc. streichen lässt. Hr. Salet hat erkannt, dass in diesem Falle die Flamme die Strahlen des Schwefels giebt, und dass eine hinreichend lange erhitzte Platte diese Wirkung auf die Wasserstoffflamme nicht mehr hervorbringt. Die Färbung röhrt nach ihm von der kleinen Menge

von Sulfaten her, wie sie immer in den Beschlägen, die sich auf allen Körpern bilden, enthalten sind.

Hr. Lamy theilte einige Beobachtungen über den Gebrauch des Proトroxydes des Thalliums bei den Prüfungen auf Ozon mit. Nach ihm bräunt sich das Thallium-Papier ohne Gegenwart von Ozon — die Empfindlichkeit variiert mit der Concentration der Lösung, welche zur Breitung des Papiers gedient hatte — das frische Papier ist empfindlicher als das einige Zeit aufbewahrte — damit die Bräunung des Papiers die Gegenwart von Ozon anzeigen, ist die gleichzeitige Bläueung von Guajaktinktur nöthig.

Endlich setzt Hr. Friedel die Resultate von Versuchen auseinander, die er in der Absicht unternommen hatte, in der Reihe der Siliciumverbindungen vom Typus des Methyls zu dem des Aethyls aufzusteigen. Nach einer grossen Anzahl vergeblicher Versuche, die er in Gemeinschaft mit Hrn. Ladenburg gemacht hatte, und die z. B. darin bestanden — Siliciumchlorür über verschiedene rothglühende Metalle, wie Zink, Silber etc. zu leiten, das Monochlorhydrin des Aethylsiliciums mit Natrium zu behandeln, oder die Dämpfe von Siliciumjodür über Silber streichen zu lassen — glaubte er seinen Zweck erreicht zu haben, indem er das Siliciumjodür mehrere Stunden lang mit Silber, das aus Chlorsilber durch Zink reducirt war, zum Sieden erhitzte.

Nach dem Abdestilliren des nicht angegriffenen Jodärs blieb in der Retorte, und zwar bei einer Temperatur über dem Siedepunkte des Tetrajodurs, mit dem Silberjodür eine rothe Flüssigkeit zurück, welche beim Abkühlen krystallisierte. Das mit Schwefelkohlenstoff behandelte Gemisch gab eine braune Lösung und, nachdem der Schwefelkohlenstoff abdestillirt war, eine orangerothe krystallisirbare Flüssigkeit. Mit Kali behandelt entwickelte der Körper Wasserstoff. Es wurde genau die Menge Wasserstoff erhalten, welche der Formel  $Si_2 J_6$  entspricht. Dieses letztere Jodür muss  $2H$  entwickeln, wenn es sich in das Kaliumsilikat verwandelt.

Beim Erhitzen des Produktes bis zum Siedepunkt des Quecksilbers und dann bis zum Dunkelrothglühen destillirt das Siliciumtetrajodür und in der Retorte bleibt eine rothe, aufgeblähte, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Masse, welche, mit Kali behandelt, ein Wenig mehr Wasserstoff entwickelt, als der Formel  $Si J_2$  entspricht. Der Verfasser kann nicht behaupten, reine Körper in den Händen gehabt zu haben, indessen sind die Eigenschaften der neuen Jodüre so charakteristisch, daß sie das Vertrauen rechtfertigen, daß ein neuer Schritt in der Geschichte des Siliciums gemacht ist.

Er beschrieb dann ein Siliciumjodbromür, welches er beim Behandeln einer Lösung von Siliciumjodür in Schwefelkohlenstoff mit der passenden Menge Brom erhalten hat. Das Jod scheidet sich krystal-

linisch aus und nachdem die Flüssigkeit mit Quecksilber entfärbt und der Schwefelkohlenstoff abdestillirt war, hinterblieb eine Flüssigkeit, welche durch mehrmals wiederholte fraktionirte Destillationen Siliciumbromür und eine andere, bei  $200^{\circ}$  siedende Flüssigkeit gab, welche noch Jod enthielt und deren Zusammensetzung dem Siliciumjodbromür von der Formel  $\text{Si Br}_3 \text{ J}$  entspricht, analog dem von Hrn. Ladenburg und ihm dargestellten Siliciumchlorbromür. Dieses Jodbromür wird wahrscheinlich zur Darstellung des Siliciumbromürs von der Formel  $\text{Si}_2 \text{ Br}_6$  dienen können.

23. J. Wislicenus, aus Zürich vom 6. Februar 1869.

Seit einer Reihe von Jahren besteht an hiesigem Orte unter dem Namen „Chemische Harmonika“ ein Verein, welcher, aus von mir für meine Schüler eingerichteten Konversatorien hervorgegangen, durch Anschluß jüngerer Collegen und anderer Freunde unserer Wissenschaft sich allmälig zu selbständigerer Gestaltung entwickelte. Derselbe hält regelmäsig an jedem Dienstag Abend seine Sitzungen, welche alternirend „elementare“ und wissenschaftliche sind. In den ersten werden mehr für Anfänger berechnete Vorträge gehalten und von den jüngeren Studirenden gestellte Fragen beantwortet, wobei diese selbst möglichst zur Mithäufigkeit herangezogen werden. Die „wissenschaftlichen“ Sitzungen dagegen sind regelmäsig Referaten über neu erschienene Original-Arbeiten in möglichster Ausdehnung, Mittheilungen der Mitglieder über die Resultate ihrer eigenen Arbeiten und oft sehr lebhaften Discussionen über wissenschaftliche Fragen gewidmet.

In Folge der an der Spitze der ersten Nummer der „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ für 1869 befindlichen Aufforderung Ihres geehrten Vorstandes werde ich mir erlauben, von Zeit zu Zeit Mittheilungen über die in den wissenschaftlichen Sitzungen der „Chemischen Harmonika“ vorgetragenen, noch nicht veröffentlichten selbständigen Arbeiten einzusenden und mache heute mit einer solchen über die Sitzung vom 2. Februar 1869 den Anfang.

Hr. Ferdinand Riese, Assistent am Universitäts-Laboratorium, theilte die ersten Resultate seiner Untersuchungen über Derivate des Dibrombenzols mit. Bei der Darstellung grösserer Mengen dieses Körpers auf gewöhnlichem Wege gelang es ihm, in kleiner Menge ein flüssiges Isomeres, das  $\beta$ -Dibrombenzol in reinem Zustande zu gewinnen. Dasselbe erstarrt erst ziemlich weit unter  $0^{\circ}$ , schmilzt dann bei  $-1^{\circ}$  und siedet bei  $214^{\circ}$  unzersetzt, während das schon bekannte  $\alpha$ -Dibrombenzol bei  $89^{\circ}$  schmilzt und bei  $219^{\circ}$  siedet. Durch Auflösen in rauchender Salpetersäure und Ausfällen mit Wasser entsteht aus dem neuen Körper das  $\beta$ -Nitrodibrombenzol in Form schwach

gelblicher nadelförmiger Krystalle, welche bei  $58^0$  schmelzen, während das  $\alpha$ -Nitrodibrombenzol erst bei  $84^0$  sich verflüssigt. Der Verfasser beabsichtigt vorzugsweise die Einwirkung des Natriums auf Dibrombenzol zu studiren, um womöglich Kohlenwasserstoffe von der Formel  $XC_6H_4$  zu gewinnen. Die Reaction verläuft bei  $\alpha$ -Dibrombenzol mit geringer Heftigkeit und vollendet sich nur theilweise, so dass hauptsächlich schwer zu reinigende bromhaltige Verbindungen von hohem Moleculargewicht neben geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen entstehen. Unter den letzteren findet sich auch bei Anwendung des sorgfältigst gereinigten  $\alpha$ -Dibrombenzols stets etwas Diphenyl, daneben aber lässt sich ein krystallisirbarer farbloser Kohlenwasserstoff gewinnen, welcher erst über  $360^0$ , aber unterhalb des Siedepunktes des Schwefels destillirt, ohne dabei Zersetzung zu erleiden. Ob in diesem das erwartete Polyphenylen vorliegt, werden weitere Untersuchungen zu ermitteln haben.

24. E. Meusel, aus London am 12. Februar.

Der Royal Society vom 28. v. M. hatte G. Gore seine ausführliche Arbeit über Fl K unterbreitet. Die Resultate der zahlreichen schwierigen Versuche wurden im Auszug verlesen, eine Reihe von Platingefäßen, wie Apparathile aus Paraffin, speciell für diese Arbeit angefertigt, waren ausgestellt.

Fluorwasserstofffluorkalium diente als Ausgangspunkt für die Gewinnung der wasserfreien Säure. Im Liebig'schen Kühlapparat mit Platinrohr wurde durch eine Kältemischung der durch Erhitzen erhaltene Fluorwasserstoff condensirt, eine kalt gehaltene Vorlage aus Platin war daran befestigt und ein Seitenrohr schützte vor zu grossem Druck.

Die so erhaltene wasserfreie Säure zog mit Heftigkeit Wasser an, sie zeigte im reinen Zustand keine Reaction auf Glas, bei Electrolyse derselben trat kein Sauerstoff auf, während bei wasserhaltiger Fluorwasserstoffsäure sich sofort deutlicher Geruch nach Ozon zu erkennen gab. Von Metallen ließ sie nur Gold und Platin unangegriffen, die meisten Salze, die Carbonate, Cyanide, Borate, Bromate wurden leicht zersetzt; mehr Beständigkeit zeigten Nitrate und die Sulfide (mit Ausnahme der Schwefelalkalien).

Organische Körper verkohlten, Terpentinöl gab unter explosionartiger Reaction eine rothe Flüssigkeit. Paraffin blieb unverändert.

Gore stellt den Fluorwasserstoff, da derselbe sich mit Schwefelsäure- und Phosphorsäure-Anhydrid verbindet und den Hydraten vergleichbare Doppelsäuren bildet, andererseits aber kohlensaure Salze leicht zerlegt, zwischen  $H^2O$  und  $ClH$ .

Mit letzterem hat Fl H auch das Volum-Verhältniss gemein, da Wasserstoff beim Erhitzen mit Fluorsilber sein Volumen genau verdoppelt.

Fl H ist leichter condensirbar als H Cl.

In derselben Sitzung beschrieb Gore noch ein ausnahmsweises Verhalten von erkaltendem Eisendraht. Derselbe zeigt eine plötzliche Ausdehnung, vor und nach welcher er sich regelmässig zusammenzieht. Bei den vielen anderen Metallen, die Gore gleichfalls nach dieser Richtung hin untersuchte, beobachtete er nirgends ein ähnliches Verhalten.

Für Spectralanalyse und physiologische Chemie wichtig ist die gleichfalls am 28. Januar gelesene Arbeit „über Lutéin und das Spectrum gelber Körper“.

Thudichum beobachtete bei Anwendung des Drummond'schen Kalklichts eine Menge verschiedener Absorptionserscheinungen im Blau, Indigo und Violett bei einer grossen Anzahl gelbgefärberter Körper, thierischen und vegetabilischen Ursprungs, so dass also continuirliche Absorptionsphänomene sich nicht nur auf Roth, Gelb oder Grün beschränken.

Die genaue Messung verschiedener Spectren führte Thudichum zu der Ueberzeugung, dass der bis jetzt für Hämatoïdin gehaltene Körper in den corp. lut. identisch mit dem Gelb des Eidotters sei.

Das Ovaviolütein (des Verf. Benennung) von Gelbkörpern der Säugetiere in verdünnter alkohol. Lösung zeigte folgendes Spectrum:

106—122,  
130—150,  
165—179.

Die verdünnte Chloroformlösung desselben Körpers:

90—100,  
116—137.

Das Spectrum war bei 189 abgeschnitten. Ein Chloroform-Auszug des Eidotters gab als Spectrum:

103—117,  
126—144,  
158—172.

Eine Alkohollösung nach dem Absetzen eines Fettes:

108—124,  
134—152,  
167—183.

Die alkoholische Lösung des Ovaviolüteins gab mit Quecksilberoxydulnitrat einen gelben Niederschlag, der beim Stehen und Kochen weiss wurde, durch essigsaures Kupfer wurde ein grüner Niederschlag hervorgebracht. Beim freiwilligen Verdunsten hinterliess diese Lösung eine fettartige Flüssigkeit, die beim Stehen Krystalle ansetzte. Diese,

als solche oder in essigsaurer Lösung mit Salpetersäure behandelt, gaben eine rasch verschwindende blaue Reaction.

Thudichum kommt ferner zu dem Schluss, dass dieser Körper bereits in den Händen von Holm und Städeler gewesen sei, von diesen aber für Hämatoïdin erklärt worden sei. Luttein hat keine Beziehung zu Hämatoïdin oder irgend anderen Derivaten von Hämato-kristallin.

Dr. Wallace in seiner Vorlesung über Zucker (chem. soc., 4. Febr.) besprach nach einigen statistischen Bemerkungen, in welchen er nachwies, dass durch den hohen Preis des Wassers, der Arbeit und der Kohlen in London sich das Hauptgeschäft des Zuckerraffinirens von dort nach Grennock verzogen habe, in mehr allgemein gehaltener Weise den Proces der Zuckerindustrie.

In der Discussion führte Lee an, seine noch nicht beendeten Versuche, Ozon zum Entfärben der Zuckerlösung anzuwenden, hätten ihn überzeugt, dass der Effect der Kuochenkohle im achten Theile der Zeit durch mit Ozon beladene Luft hervorgebracht werden könne. Dr. Williamson erwähnte einige im Laboratorium des University College angestellte Versuche. Zucker wurde unter Zusatz verschiedener Salze der Krystallisation überlassen. Unter sonst gleichen Verhältnissen veranlassten Chloride langsames Entstehen der Krystallisation, die Chloride wie Sulfate verringerten, in grösserer Menge zugesetzt, dieselbe beträchtlich, während Nitrate deutlich in mehreren Versuchen das Anschießen der Krystalle vermehrten und beschleunigten. Glycerin, mit einer warmen Zuckerlösung vermischt, übt keinen Einfluss.

Theilt man die Salze ein in solche, die durch Veränderung des Zuckers nachtheilig wirken, und solche, die durch bloße Anwesenheit in grösserer Menge die Krystallisation beeinträchtigen oder begünstigen, so dürfte wohl die Aschenanalyse zu bestimmteren Schlüssen führen, als sie es gegenwärtig thut.

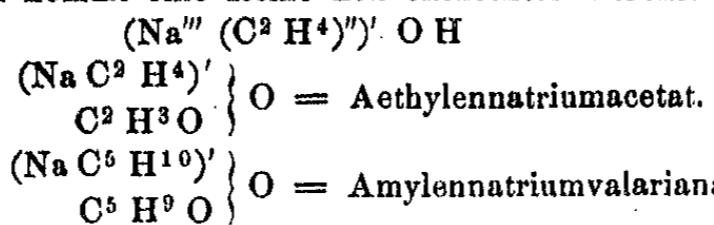
### Mittheilungen.

#### 25. A. Wanklyn: Ueber Verbindungen des neuen Organometalls Aethylenatrium (eingesandt von Hrn. E. Meusel).

Ein Vergleich der bekannten Verbindungen des Natriums führt zum Schluss, dass dieses Metall dreiwerthig ist, analog dem Stickstoff. Es ist demnach

$\text{Na}'' \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^2 \text{H}^5 \\ \text{C}^2 \text{H}^5 \end{array} \right. \text{ die Doppelverbindung von Natrium-} \\ \text{äthyl mit Zinkäthyl.}$   
 $\text{Zn} \quad \text{C}^2 \text{H}^5$   
 $\text{Na}'' (\text{C}^2 \text{H}^3 \text{O})^3 \text{ Natriumtriacetyl,}$   
 erhalten bei der Einwirkung von Natrium auf Essigäther.

Dazu kommt eine Reihe neu entdeckter Verbindungen:



Die erste dieser Verbindungen wurde erhalten beim Erhitzen der Krystalle, welche bei der Einwirkung von Natrium auf Alcohol entstehen. Ausgezeichnet ist dieser neue Körper durch überaus niedriges spec. Gewicht und durch seine Stabilität selbst bei einer Temperatur in der Nähe des Siedepunktes des Quecksilbers.

Die zweite Verbindung entsteht bei der Behandlung der ersten mit Essigäther.

Eine charakteristische Eigenschaft der neuen Organometalle besteht darin, daß dieselben Alcohol und gewöhnliche Natronsalze bei der Zersetzung mit Wasser liefern.

#### 26. H. Wichelhaus: Bemerkungen zu der vorhergehenden Mittheilung.

Nach der vorstehenden Mittheilung ist es Wanklyn gelungen, eine neue Reihe von Natrium-Verbindungen darzustellen, die das Metall in direkter Verbindung mit Kohlenstoff enthalten.

So interessant dieses Resultat als solches ist, scheint es mir unmöglich, die Schlusfolgerungen, die der Verfasser macht, gelten zu lassen.

Was zunächst die neu dargestellten Körper anlangt, so ist die darin enthaltene Gruppe  $\text{Na C}_2\text{H}_4$  einwertig auf Grund der Annahme, daß Na einwertig ist, für die Dreierthigkeit des letzteren müßten also andere Beweise vorliegen, wenn sie in diesen Verbindungen angenommen werden sollte.

Die Verbindung von Natriumäthyl und Zinkäthyl ferner bezeichnet Wanklyn selbst als Doppelverbindung; solche molekulare Vereinigungen gestatten vor der Hand keine sicheren Schlüsse auf die Valenz der constituirenden Atome; denn wir haben keinerlei Anhaltspunkte für die Bestimmung, zu welchen Bruchtheilen sich die molekulare Anziehung auf die einzelnen Atome vertheilt.

Selbst bei denjenigen Chemikern, welche auch derartige Verbindungen als einheitliche Moleküle auffassen und indem sie die ganze Anziehung von dem einen oder andern darin enthaltenen Atome ausgehen lassen, dessen Valenz erhöhen, dürfte der Schluss, daß Na in der hier besprochenen Verbindung dreierthig sei, keine Annahme finden; denn die Anhänger dieser Richtung lassen, wo es möglich ist,

immer die Valenz eines mehrwerthigen Atoms wachsen; so im Salmiak die des N, nicht die des Cl und hier wohl eher die des Zn als des Na.

Ich habe vor Kurzem an dem Beispiele des sog. Fünffach-Chlorphosphors gezeigt (Ann. Chem. u. Pharm., Suppl. VI., 257 ff.), wie sehr diese ganze Auffassungsweise geeignet ist, die Eigenthümlichkeiten eines Körpers und seiner Reactionen zu verdecken, statt sie hervortreten zu machen.

Der von Geuther aus Essigäther erhaltene Körper endlich, welchen Wanklyn Natriumtriacetyl nennt, ist nach Frankland und Dupp'a's Untersuchungen (Ann. Chem. u. Pharm. 138, 215) natracton-kohlensaures Aethyl:



Die von den letzteren Chemikern studirte Einwirkung von Jodäthyl hätte an Stelle des erhaltenen äthylacetonkohlensauren Aethyls 3 Moleküle Methyläthylaceton liefern müssen, wenn Wanklyn's Auffassung richtig wäre.

Es liegt demnach kein wirklicher Grund vor, dem Natrium eine andere Valenz zuzuschreiben, als dem Wasserstoff.

Nächste Sitzung am 22. Februar.

Berichtigungen.

No. 1, Seite 15, Zeile 29 lies: nitrobenzole, statt benzole.

No. 2, Seite 41, Zeile 8 von unten lies: Selissard, statt Selissarse;  
Base, statt Bad.

No. 2, Seite 46, Zeile 16 lies: Chlorallyl 44° 5, statt Chlorallyl 21° 5.

## Sitzung vom 22. Februar.

---

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach erfolgter Genehmigung des Protocols der vorigen Sitzung theilt der Präsident mit, daß von Hrn. Dumas in Paris ein Schreiben eingegangen sei, worin derselbe der Gesellschaft seinen Dank für die Wahl zum Ehrenmitgliede ausspricht.

Es werden gewählt:

- 1) als einheimische Mitglieder  
die Herren:

M. Eibuschütz  
Emil Hirschfeld }  
Fr. Ruppert, stud. } Berlin;  
Scheitz, Dr. phil.

- 2) als auswärtige Mitglieder  
die Herren:

A. Drevermann, Dr. phil., Fabrikbes., Hoerde,  
O. Haufsknecht, Dr. phil., Gleiwitz,  
Hellriegel, Professor, Dahme,  
A. Naumann, Docent, Giesen,  
J. Wolff, Dr. phil., Fabrikbes., Elberfeld.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

H. Kopp, Beiträge zur Geschichte der Chemie (erstes Stück).  
Mehrere Bände der „Archives des sciences physiques et  
naturelles“ (Genève) mit der Bitte um Austausch gegen  
die „Berichte“ der Gesellschaft.

---

## Vorträge.

### 27. Fr. Rüdorff: Ueber die durch Auflösen von Salzen zu erzielende Temperaturerniedrigung.

In Folge früher von mir angestellter Versuche über Kältemischungen\*) sah ich mich veranlaßt, die Temperaturerniedrigung zu ermitteln, welche durch Auflösen einiger Salze in Wasser herbeigeführt wird. Die Resultate dieser Versuche, sowie Darlegung der Gründe, weshalb die von mir erhaltenen Zahlen mit denen anderer Beobachter wie Walker, Karsten und Hanemann, von denen ähnliche Beobachtungen über eine kleine Anzahl Salze vorliegen, nicht übereinstimmen, bilden den Gegenstand der folgenden Mittheilung.

Die Temperaturerniedrigung, welche beim Auflösen eines Salzes eintritt, wird im Allgemeinen um so bedeutender sein, jemehr von demselben Salze in Wasser gelöst wird. Da sich aber bei einer bestimmten Temperatur nur eine bestimmte Salzmenge in Wasser löst, so wird man das Maximum der Temperaturerniedrigung dann erreichen, wenn man Salz und Wasser in dem Verhältniß zusammenbringt, in welchem sie eine bei der zu erzielenden niedrigen Temperatur gerade gesättigte Lösung bilden. Jede dieses Verhältniß überschreitende Menge Wasser oder Salz wird man unnützer Weise mit abkühlen müssen und daher das Maximum der Temperaturerniedrigung nicht erreichen. Dieser Umstand ist bei allen früheren Versuchen außer Acht gelassen, und daher die so geringe Uebereinstimmung unter den Angaben verschiedener Beobachter erklärlich. Wendet man aber Salz und Wasser genau in dem Verhältniß an, in welchem sie eine gesättigte Lösung bilden, so dauert es eine lange Zeit, bis sich die letzte Menge des Salzes völlig gelöst hat, und es tritt dann der Einfluß der umgebenden Luft in merklicher Weise hervor. Es ist dafür zu sorgen, daß die Zufuhr von Wärme während der Zeit des Auflösens eine möglichst geringe sei. Dieses ist aber nur dann zu erreichen, wenn die Bildung einer gesättigten Lösung in kürzester Zeit erfolgt. Durch möglichst feine Zertheilung des Salzes, Umrühren des Gemisches und einen das Löslichkeitsverhältniß um wenige Gramm überschreitenden Ueberschuss von Salz wird man am sichersten zum Ziele gelangen. Ein geringer Ueberschuss von Salz wirkt weniger merklich auf das Endresultat ein, als wenn man längere Zeit zur völligen Lösung des Salzes gebraucht.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß das höchst fein pulverisierte Salz und die erforderliche Menge Wasser in dünn-

\*) Pogg. Ann. Bd. 122, S. 337.

wandigen Bechergläsern 12 bis 18 Stunden in einem Raum von nahezu konstanter Temperatur neben einander aufgestellt wurden, so dass beide eine gleiche und zwar die Temperatur des Zimmers angenommen hatten. Die Mischung geschah durch Zugießen des Wassers zum Salz und Umrühren mit einem empfindlichen Thermometer. Das Maximum der Temperaturerniedrigung erfolgte in höchstens 1 Minute. Die Versuchsresultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt und sind die Angaben die Mittel aus mehreren Versuchen, welche um höchstens  $0^{\circ},2$  von einander abweichen.

	Löslich in 100 Wasser	Gemischt mit 100 Wasser	Die Temperatur sinkt:		
			von	bis	um
Alaun cryst. . . . .	10	14	+10°,8C.	+ 9°,4	1°,4
Chlornatrium . . . . .	35,8	36	12°,6	+ 10°,1	2°,5
Schwefels. Kali . . . . .	9,9	12	14°,7	+ 11°,7	3°,0
Phosphors. Natron cryst. . .	9,0	14	10°,8	+ 7°,1	3°,7
Schwefels. Ammon . . . . .	72,3	75	13°,2	+ 6°,8	6°,4
Schwefels. Natron cryst. . .	16,8	20	12°,5	+ 5°,7	6°,8
Schwefels. Magnesia cryst. .	80	85	11°,1	+ 3°,1	8°,0
Kohleus. Natron cryst. . .	30	40	10°,7	+ 1°,6	9°,1
Salpeters. Kali . . . . .	15,5	16	13°,2	+ 3°,0	10°,2
Chlorkalium . . . . .	28,6	30	13°,2	+ 0°,6	12°,6
Kohlens. Ammon . . . . .	25	30	15°,3	+ 3°,2	12°,1
Essigs. Natron cryst. . . .	80	85	10°,7	- 4°,7	15°,4
Chlorammonium . . . . .	28,2	30	13°,3	- 5°,1	18°,4
Salpeters. Natron . . . . .	69	75	13°,2	- 5°,3	18°,5
Unterschweflige. Natron cryst.	98	110	10°,7	- 8°,0	18°,7
Jodkalium . . . . .	120	140	10°,8	- 11°,7	22°,5
Chlorcalcium cryst. . . . .	200	250	10°,8	- 12°,4	23°,2
Salpeters. Ammon . . . . .	55	60	13°,6	- 13°,6	27°,2
Schwefelcyanammonium . . .	105	133	13°,2	- 18°,0	31°,2
Schwefelcyanalkalium . . . .	130	150	10°,8	- 23°,7	34°,5

Die absoluten Mengen der angewandten Substanzen betrugen zwischen 250 bis 500 Grm. Wasser und der entsprechenden Salzmenge. Bei kleineren Mengen ist der Einfluss des Mischgefäßes ein merklicher, so dass bei allen Salzen die Temperaturerniedrigung mit der Menge der angewandten Substanzen bis zu 200 Grm. Wasser hin grösser wird, von da ab zeigt sie sich constant.

Durch besondere Versuche habe ich festgestellt, dass man bei Anwendung einer verhältnismässig grösseren Salzmenge als in obiger Tabelle angegeben eine erheblich geringere Temperaturerniedrigung erhält. Auch beim Auflösen eines nicht sehr fein pulverisierten Salzes

erzielt man eine von der oben mitgetheilten abweichende Abkühlung. Da bei einigen Salzen die Löslichkeit mit der Temperatur sehr bedeutend steigt und die durch Auflösung zu bewirkende Temperaturerniedrigung bei demselben Salz von der Menge des sich lösenden Salzes abhängt, so wird man bei einer anderen als der oben angegebenen Anfangstemperatur auch eine andere Abkühlung beobachten. So sank die Temperatur beim Auflösen der entsprechenden Menge Salpeter im Wasser von  $23^{\circ},0$  auf  $10^{\circ},2$ , also um  $12^{\circ},8$ , während bei  $13^{\circ},2$  die Temperaturerniedrigung nur  $10^{\circ},2$  betrug. Es ist also bei derartigen Angaben die Anfangs- und Endtemperatur und nicht die Anzahl von Graden anzugeben, um welche die Temperatur sinkt.

Die durch Auflösen eines Salzes in Wasser zu erzielende Temperaturerniedrigung kann nie unter den Gefrierpunkt der betreffenden Salzlösung herabgehen, denselben aber unter Umständen erreichen. Es sank die Temperatur beim Mischen von Wasser mit der entsprechenden Menge

Salpeter . . . .	von $0^{\circ}$ auf —	$2^{\circ},7$
Soda kryst. . . .	- $0^{\circ}$ - —	$2^{\circ},0$
Salpeters. Ammon . . .	- $0^{\circ}$ - —	$16^{\circ},7$ .

Die Gefrierpunkte der gesättigten Lösungen obiger Salze sind —  $2^{\circ},8$ , —  $2^{\circ},0$  und —  $16^{\circ},7$ , wie ich in einer früheren Arbeit\*) gezeigt habe.

Unter den in obiger Tabelle enthaltenen Salzen ist vorzugsweise das Rhodankalium geeignet, um die durch Auflösen eines festen Körpers bewirkte Abkühlung zu zeigen. Löst man etwa 500 Grm. Rhodankalium in 400 Cc. Wasser und röhrt die Flüssigkeit mit einem halb mit Wasser gefüllten Reagensglase um, so ist in 2 bis 3 Minuten das Wasser zu einem Eiscylinder erstarrt. Auch zur künstlichen Eisbereitung möchte dieses Salz das geeignetste sein.

Bei Angabe der in der ersten Columnne obiger Tabelle enthaltenen Löslichkeitsverhältnisse bin ich den von Mulder\*\*) angegebenen Zahlen gefolgt. Nur beim Rhodankalium und Rhodanammonium sah ich mich genötigt, durch besondere Versuche die Löslichkeit festzustellen. Ich fand, dass sich in 100 Theilen Wasser bei  $0^{\circ}$  177,2 Theile und bei  $20^{\circ}$  217,0 Theile Schwefelcyankalium, bei  $0^{\circ}$  122,1 Theile und bei  $20^{\circ}$  162,2 Theile Schwefelcyanammonium lösen, woraus dann die in obiger Tabelle angegebenen Zahlen durch Interpolation hergeleitet wurden.

\*) Pogg. Ann. Bd. 122, S. 341.

\*\*) Mulder: Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water. Rotterdam 1864.

28. S. Marasse: Zweite Notiz über Rheinisches Buchenholztheerkreosot.

Nach den Arbeiten von Hlasiwetz, Hugo Müller und v. Gorup-Besanez über Buchenholztheerkreosot musste man annehmen, daß dasselbe nur aus Guajacol, dem sauren Methyläther des Brenzkatechins und aus Kreosol, dem sauren Methyläther des Homobrenzkatechins bestände. In einer der Chemischen Gesellschaft im vorigen Jahre vorgelegten Mittheilung\*) machte ich darauf aufmerksam, daß der zwischen 200° und 203° siedende Theil des Rheinischen Buchenkreosots bei der Elementaranalyse Zahlen giebt, die von den für Guajacol oder Kreosol berechneten erheblich abweichen, ich zeigte, daß diese Zahlen mit denjenigen übereinstimmen, die sich für ein Gemenge aus ungefähr gleichen Theilen Cresylalkohol und Guajacol berechnen.

In der That gelang es mir, in dem zwischen 200° und 203° siedenden Theil des Rheinischen Buchenkreosots das Vorkommen von Cresylalkohol nachzuweisen, indem ich bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Kreosot Toluol erhielt, und indem ich durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff, besser Jodwasserstoff, auf Kreosot vom angegebenen Siedepunkt das darin vorkommende Guajacol in Jodmethyl und Brenzkatechin zerlegte, und darauf den bei 203° siedenden Cresylalkohol durch fractionirte Destillation aus dem Gemenge abschied.

Diese Resultate führten mich dazu, auch die höher und niedriger siedenden Destillate des Rheinischen Kreosots zu studiren, und theile ich im Folgenden die Ergebnisse dieser meiner Untersuchungen mit.

Das Rheinische Buchenholztheerkreosot kann man durch wiederholte fractionirte Destillation in drei bei constanten Temperaturen siedende Theile zerlegen, deren erster bei 184° übergeht, während der zweite bei 200°—203°, der dritte bei 217°—220° siedet.

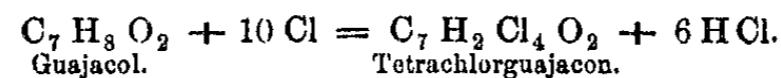
Der bei 184° siedende Theil erstarrt beim Erkalten, er zeigt die langen charakteristischen Nadeln des Phenylalkohols, und lieferte bei der Verbrennung Zahlen, welche mit den für Phenylalkohol berechneten übereinstimmen.

Das bei 200°—203° siedende Destillat ist, wie ich schon in meiner ersten Mittheilung nachwies, ein Gemenge von Guajacol (Siedepunkt 200°) und Cresylalkohol (Siedepunkt 203°).

\*) Diese Berichte Jahrg. I, pag. 99.

Der bei  $217^{\circ}$ — $220^{\circ}$  siedende Theil, in welchem Hlasiwetz und H. Müller Kreosol\*) nachgewiesen haben, wurde mit Jodwasserstoffsaure im zugeschmolzenen Rohr auf  $150^{\circ}$  erhitzt; ich erhielt dabei Jodmethyl, Homobrenzkatechin und Phlorylalkohol. Letzterer Körper wurde durch fractionirte Destillation aus dem Gemenge abgeschieden, er siedet bei  $220^{\circ}$  und gab bei der Elementaranalyse Zahlen, welche genau mit der für die Formel des Phlorylalkohols  $C_8H_{10}O$  berechneten übereinstimmen.

Beim Behandeln von Buchenkreosot mit Salzsäure und chlor- saurem Kali erhielt v. Gorup-Besanez Homologe des Chloranils; er erklärt die Entstehung des gechlorten Chinons mit 7 Atomen Kohlenstoff aus dem Guajacol durch folgende Gleichung:



In meiner ersten Notiz sprach ich die Vermuthung aus, dass das bei der Einwirkung der erwähnten Reagentien auf Buchenkreosot erhaltenen Chinon nicht dem Guajacol, sondern dem gleichzeitig im Kreosot vorkommenden Cresylalkohol seinen Ursprung verdanke. Ich habe diese Vermuthung seither experimentell bestätigt. Ich habe auf reines Guajacol Salzsäure und chlorsaures Kali einwirken lassen, ohne eine Spur von Chinonen zu erhalten, wohl aber entstand das von v. Gorup-Besanez beschriebene gechlortete Chinon mit 7 Atomen Kohlenstoff beim Behandeln des Buchenholzkreosots vom Siedepunkt  $200^{\circ}$ — $203^{\circ}$  mit den erwähnten Reagentien.

Nachdem ich in dem höher siedenden Theil des Buchenkreosots das Vorkommen von Phlorylalkohol nachgewiesen habe, ist dadurch auch die Entstehung des gechlorten Chinons mit 8 Atomen Kohlenstoff bei der Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali, und des Phlorons  $C_8 H_8 O_2$  bei der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf höher siedendes Kreosot\*\*) befriedigend erklärt, besonders da schon Rommier und Bouilhon \*\*\*) bei der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf den zwischen 195° und 220° siedenden Theil des sauren Steinkohlentheeröls Phloron dargestellt haben.

\*) Der Name Kreosol scheint mir nicht glücklich gewählt, da er leicht zu Verwechslungen mit Kresol (Cresylalkohol) Veranlassung giebt. Eine von Hrn. v. Gorup-Besanez in der Zeitschrift für Chemie, N. F. IV, pag. 393 veröffentlichte Notiz kann in Folge einer solchen Verwechslung leicht dahin missverstanden werden, als habe Hr. v. Gorup schon früher auf die Möglichkeit hingewiesen, dass Cresylalkohol im Buchenkreosot vorkommt.

\*\*) v. Gorup-Besanez und v. Rad. Zeitschr. f. Chem. N. F. IV. 560.

\*\*\*) Jahresbericht 1862, 322.

Das Rheinische Buchenholztheerkreosot besteht nach meinen Untersuchungen aus folgenden zwei Reihen:

Phenolreihe:

$C_6H_5(OH)$  (Siedep. 184°)  
Phenylalkohol.

$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} OH \text{ (Siedep. } 203^{\circ}) \\ CH_3 \end{array}\right.$   
Cresylalkohol.

$C_6H_3\left\{\begin{array}{l} OH \text{ (Siedep. } 220^{\circ}) \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array}\right.$   
Phlorylalkohol.

Guajacolreihe:

$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} OH \text{ (Siedep. } 200^{\circ}) \\ OCH_3 \end{array}\right.$   
Guajacol.

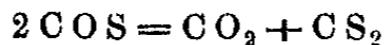
$C_6H_3\left\{\begin{array}{l} OH \text{ (Siedep. } 217^{\circ}) \\ CH_3 \\ OCH_3 \end{array}\right.$   
Kreosol.

Berlin, Org. Labor. der Kgl. Gewerbe-Academie.

29. A. W. Hofmann: Zur Geschichte des Kohlenoxysulfids.

Vor einigen Jahren habe ich in dem Triäthylphosphin ein Reagens kennen gelehrt, welches den Nachweis der kleinsten Mengen von Schwefelkohlenstoff erlaubt. Bei dem Zusammentreffen beider Körper bilden sich schöne rothe Nadeln einer Verbindung von 1 Mol. Triäthylphosphin und 1 Mol. Schwefelkohlenstoff. Die interessante Entdeckung des dem Schwefelkohlenstoff so nahe stehenden Kohlenoxysulfids von Than,\*) welches nach in jüngster Zeit veröffentlichten Beobachtungen in mannigfaltigen Reactionen auftritt, ließ es wünschenswerth erscheinen, das Verhalten auch dieser neuen Verbindung zu dem Triäthylphosphin zu studiren. Lieferte dieselbe eine ähnliche Triäthylphosphinverbindung wie der Schwefelkohlenstoff, so war die Phorphorbase ohne Weiteres als Reagens auf Schwefelkohlenstoff nicht mehr zu verwerthen.

Als das aus Schwefelyankalium entwickelte Kohlenoxysulfid in einen kleinen Ballon geleitet wurde, dessen Wände mit einigen Tropfen Triäthylphosphin befeuchtet waren, bekleidete sich das Glas alsbald mit einem rothen Krystallnetze, und ich glaubte schon, dass das Oxy sulfid ein dem Sulfide analoges Verhalten zeige. Eine genauere Untersuchung, zumal die Schwefelbestimmung, zeigte aber, dass die entstandenen Krystalle mit den von dem Schwefelkohlenstoff gelieferten identisch sind. Es waren also zwei Fälle denkbar; entweder das Kohlenoxysulfid zerlegte sich in Gegenwart des Triäthylphosphins in Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff



\*) Ann. Chem. Pharm., Suppl. V., 286.

oder aber das entwickelte Gas war noch mit dem bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Schwefelcyankalium gleichzeitig gebildeten Schwefelkohlenstoffe verunreinigt. Allerdings war das Kohlenoxysulfid nach der Angabe des Entdeckers gereinigt worden; derselbe empfiehlt nämlich, das Gas durch eine lange, Scheiben von ungeschwefeltem Kautschuck enthaltende Röhre zu leiten. Allein ich überzeugte mich bald, dass die letzten Spuren von Schwefelkohlenstoff auf diese Weise nur äußerst schwierig hinweggenommen werden. Die Idee lag nahe, das Kohlenoxysulfid durch das Triäthylphosphin selbst zu reinigen. Zu dem Ende wurde eine ziemlich lange Röhre mit Baumwolle gefüllt, durch welche man eine Auflösung von Triäthylphosphin in Aether laufen ließ. Diese Röhre wurde dann mit dem Entwicklungskolben, welcher für die Darstellung des Kohlenstoffoxysulfids diente, verbunden. Nachdem das Gas einige Zeit durch die triäthylphosphingetränkte Baumwolle gestrichen war, hatten sich die dem Eintritt desselben zunächst liegenden Schichten intensiv roth gefärbt; diese Färbung wurde in den weiter liegenden Schichten schwächer und schwächer; über die Mitte hinaus war sie nicht mehr wahrnehmbar.

Das so gereinigte Gas wurde in Cylindern über Quecksilber aufgefangen. Es erwies sich als reines Kohlenoxysulfid; von Natronlauge wurde es unter Bildung von Natriumcarbonat und Natriumsulfid alsbald absorbirt. Triäthylphosphin, mittelst einer gekrümmten Pipette in das über Quecksilber abgesperrte Gas eingespritzt, lieferte, wie zu erwarten stand, keine Spur mehr der rothen Krystalle.

Das Triäthylphosphin kann also nach wie vor als empfindlichstes Reagens auf Schwefelkohlenstoff verwendet werden.

Der Kohlenstoffoxysulfid ist in Triäthylphosphin etwas löslich. Die Phosphorbase absorbirt beiläufig ihr eigenes Volum des Gases.

**30. J. C. Poggendorff: Ueber das galvanische Verhalten des Palladiums.**

In seiner merkwürdigen Arbeit über das Hydrogenium hat Graham unter Anderem gezeigt, dass das Palladium, wenn es Wasserstoff einsaugt, sich ausdehnt, und wenn es denselben verliert, noch stärker zusammenzieht. Ein Palladiumdraht, der anfangs 609<sup>mm</sup>,144 mal, verlängerte sich durch vollständige Sättigung mit Wasserstoff um 9<sup>mm</sup>,77, und kam nach Austreibung des Gases auf 599<sup>mm</sup>,444 zurück, verkürzte sich also um 9<sup>mm</sup>,7.

Beide Erscheinungen lassen sich, sobald man gerade keine numerischen Bestimmungen verlangt, in sehr demonstrativer Weise darthun, wenn man das Palladium auf elektrolytischem Wege mit Wasserstoff imprägnirt, und sich dabei einer sehr dünnen Platte be-

dient. Ich wandte eine Platte an, welche bei 118<sup>mm</sup>.0 Länge und 28<sup>mm</sup>.0 Breite nur 0<sup>mm</sup>.1 dick war, und 8<sup>mm</sup>.0 entfernt von einer Platinplatte in verdünnter Schwefelsäure stand.

Verbindet man dieses Plattenpaar mit einer kleinen Grove'schen Batterie von zwei Elementen in der Weise, dass sich das Palladium mit Wasserstoff beladen muss, so sieht man dasselbe schon nach wenigen Minuten sich vom Platin abbiegen und ganz beträchtlich krümmen. Nach ungefähr einer Viertelstunde hat diese Krümmung ihr Maximum erreicht. Nun tritt eine entgegengesetzte Krümmung ein, vermöge welcher die Platte sich anfangs gerade richtet, dann noch mehr dem Platin zu biegt, und endlich mit demselben in Berührung kommt, wodurch denn der elektrolytische Proceſſ seine Endſchaft erreicht. Der Grund dieser doppelten Krümmung der Palladiumplatte ist offenbar einfach der, dass sich zuerst ihre dem Platin zugewandte Seite und später die andere mit Wasserstoff sättigt.

Ist hierdurch die Ausdehnung des Palladiums bei Aufnahme von Wasserstoff dargethan, so lässt sich andererseits die Zusammenziehung des Metalls bei Austreibung des Gases fast noch augenfälliger machen. Dazu ist nur erforderlich, dass man die Platte, nachdem sie auf das Maximum ihrer ersten Krümmung gekommen ist, aus der Flüssigkeit nimmt, abspült, abtrocknet und über eine Weingeistflamme bringt. So wie sie hinreichend heiss geworden ist, krümmt sie sich in entgegengesetztem Sinn, außerordentlich rasch und so stark, dass sie förmlich aufgerollt erscheint.

Schliesslich mag noch bemerkt sein, dass, wiewohl es Graham und Würz nicht geglückt ist, auf rein chemischem Wege ein Palladiumhydrat darzustellen, doch eine solche Verbindung durch den elektrolytischen Proceſſ gebildet zu werden scheint. Denn die verdünnte Schwefelsäure, in welcher dieser Proceſſ vorgenommen wird, färbt sich intensiv braun, ohne sich zu trüben oder etwas abzusetzen. Eine Lösung von ätzendem Kali oder Ammoniak, welche, nach einer vor vielen Jahren von mir gemachten Beobachtung, durch das Tellur eine so schön und tief rothe Färbung bekommt (Monatsberichte d. Acad. f. 1848), bleibt dagegen mit Palladium wasserklar und ungefärbt.

### Correspondenzen.

#### 31. Ch. Friedel, aus Paris den 20. Februar 1869.

Die Sitzung der Academie des Sciences vom 15. bot mehrere interessante Mittheilungen. Hr. Wurtz hat die Arbeit des Hrn. Salet, von welcher ich schon in meinem letzten Briefe der Gesellschaft Mittheilung gemacht habe, überreicht. Ich füge noch ein sehr

beweisendes Experiment hinzu, welches zuletzt gemacht wurde; dasselbe besteht darin, die Wasserstoffflamme über eine flüssige Oberfläche streichen zu lassen. In diesem Falle ist die Anwesenheit von Staubtheilchen löslicher Sulfate ausgeschlossen. Bei Anwendung von destillirtem Wasser bemerkt man keine Färbung der Flamme, gebraucht man aber Schwefelsäure, so sieht man alsbald die charakteristische blaue Färbung eintreten.

Hr. H. St. Claire-Deville legt eine sehr umfangreiche Abhandlung vor. Sie betrifft Versuche, welche er über die Verwendung von Petroleum zur Heizung von Dampfkesseln angestellt hat. Er ist zu ausgezeichneten Resultaten gekommen, bei Anwendung einer Art Rost von Eisenstäben, über welchen Petroleum herabsickert, und wenn es an dieser Stelle verdampft, wie mit einem Dochte brennt. Die Flamme hat ungefähr 20 Centimtr. Länge und die Temperatur ist eine so hohe, dass ein Platindraht in dieser Entfernung schmilzt.

Es würde eine geringe Preisermässigung des Petroleum und der Steinkohlentheeröle hinreichen, um diese Verwendung in der Industrie sofort einzuführen.

Hr. Deville überreichte außerdem noch eine Arbeit des schon durch mehrere geistreiche Versuche bekannten Hrn. Cailletet. Hr. Cailletet hat bei Anwendung einer hydraulischen Presse, die mit einem hinreichend großen Reservoir und einem beschwerten Cylinder, der bestimmt ist, den Druck constant zu erhalten, in Verbindung steht, einen sehr beträchtlichen Druck, nämlich 150 Atmosphären, hergebracht. Unter günstigen Umständen ist der Druck noch bedeutend höher. Die kleine Röhre, in der man arbeitet, communiziert mit dem Reservoir durch eine in einem Kupferrohr liegende Capillarröhre. Das Kupferrohr dient einmal dazu, der Röhre alle gewünschten Stellungen geben zu können und dann, um jede Gefahr im Falle des Zerspringens der Röhre zu vermeiden. Die Reibung in der kleinen Kupferröhre ist derart, dass niemals ein Herausschleudern von Glassplittern stattfindet, sondern nur ein einfacher Bruch entsteht.

Mittelst dieses sehr handlichen Apparates hat Hr. Cailletet schon sehr interessante Versuche ausgeführt, und den Einfluss des Druckes bei chemischen Prozessen gezeigt. Das Entweichen von Wasserstoff (auf der Oberfläche von in verdünnter Salzsäure liegendem Zink) hört bei einem Druck von 150 Atmosphären auf. Die Entwicklung von Kohlensäure an der Oberfläche von Kalkspath hört viel früher auf. Ebenso ist es bei der Einwirkung von Zinn auf Salpetersäure. Die Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom wird unterbrochen, wenigstens sieht man, dass die Gasentwicklung aufhört. Es ist sehr bemerkenswerth, dass trotzdem der elektrische Strom nicht unterbrochen ist. Indessen scheint hier nichtsdestoweniger

eine Wasserzersetzung vor sich zu gehen, aber unter Bildung von nicht mehr gasförmigen, sondern flüssigen Producten, wie es z. B. ein Wasserstoffoxyd sein würde, welches Heinrich Rose's Quadrantoxyden entspricht, und am anderen Pole mit Sauerstoff verbundenes Wasser. Wie dem auch sei, es liegt ein sehr weites Feld für die Untersuchungen vor. Als sehr bemerkenswerth verdient hinzugefügt zu werden, daß die Spitzer diesen enormen Druck und was noch merkwürdiger ist, den raschen Wechsel desselben aushalten, ohne, wie es scheint, dabei zu leiden.

Hr. Cahours theilt im Namen des Hrn. Gal eine Notiz über Patchouliessenz und Campher mit, welcher sich darin bei längerem Aufbewahren absetzt. Beide haben dieselbe Zusammensetzung, entsprechend der Formel  $C_{10}H_{16}O$ .

Hr. Balard unterbreitet eine Mittheilung des Hrn. Berthelot, die von einer früheren die Fortsetzung bildet. Er hat verschiedene Kohlenstoffarten untersucht in Bezug auf den Einfluß, welchen gewisse Körper auf die Trennung des Kohlenstoffs in seinen verschiedenen Modificationen ausüben.

Ich lasse hier eine Aufzählung der Thatsachen folgen.

„Der schwarze und weisse Diamant sind vollkommen unangreifbar.

Die verschiedenen Graphitarten geben die entsprechenden Graphitsäuren.

Die polyedrischen, muschelartigen und anderen Anthracite, einschließlich des harten Anthracits des Hrn. de Donhet, lösen sich vollständig.

Die gewöhnliche Gaskohle und die, welche unter dem Namen „künstlicher Graphit“ bekannt ist und welche auf Papier abfärbt, geben keine Graphitsäure.

Die Coaks im Allgemeinen geben nichts, aus einigen wurden indessen Spuren von Graphitoxyd erhalten.

Der Ruß giebt eine Spur.

Die Thierkohle und die Meteoritenkohle lösen sich vollständig. Ebenso verhält sich die glänzende Kohle, welche bei der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe in den Röhren zurückbleibt; sie löst sich sehr schwer.

Die Holzkohle löst sich vollständig.

Aus den Verbindungen abgeschiedener Kohlenstoff.

Kohlenwasserstoffe. Die Wärme allein giebt amorphen Kohlenstoff.

Der elektrische Funke (beim Sumpfgas) giebt amorphen Kohlenstoff mit etwas Graphit gemischt. (Ebenso verhält sich das Cyan.)

Wendet man Jod und eine Temperatur von  $280^{\circ}$  an, so erhält

man eine besondere Art von amorphem Kohlenstoff; wird dieser bis zum Rothglühen erhitzt, so enthält er viel Graphit.

Sauerstoff erzeugt bei niederer Temperatur (schwache Oxydation von Acetylenkupfer) amorphen Kohlenstoff, bei hoher Temperatur erhält man Rufs, der etwas Graphit einschließt.

#### Sauerstoffhaltige Verbindungen.

Das kohlensaure Natron giebt beim Behandeln mit Phosphor Kohle, die eine kleine Menge Graphit enthält. Bei Anwendung von Natrium ist die Menge des Graphits beträchtlich.

Der Schwefelkohlenstoff liefert in der Rothglühhitze viel Graphit.

Der Chlorkohlenstoff von der Zusammensetzung  $C_2 Cl_4$  giebt ebenfalls Graphit.

Der Kohlenstoff des weissen Gusseisens, der entweder mit Chlor in Dunkelrothglühhitze, oder durch Quecksilberchlorid abgeschieden wurde, ist ein Gemisch von Kohle und Graphit.

Der Kohlenstoff des diamantartigen Bors, welcher durch Chlor, entweder bei niederer Temperatur oder bei Hellrothglühhitze abgeschieden worden war, ist Graphit, der im zweiten Falle hexagonale Blätter bildet.“

Es lässt sich aus diesen Erscheinungen der Schluss ziehen, dass der Kohlenstoff Neigung hat, verschiedene Modificationen anzunehmen, wenn er aus Verbindungen austritt, und dass diese Modificationen wahrscheinlich polymer mit denen sind, in welchen er in den Verbindungen enthalten ist.

#### Ueber den verändernden Einfluss verschiedener Reagentien.

Die Wärme allein vermehrt nur die Cohäsion der Kohlenarten, sie ändert nicht ihre Zustände. Sie behalten ihre besonderen Eigenschaften. Das Pyrographitoxyd giebt zwar eine Spur Graphitoxyd, es giebt aber nicht mehr, wenn man es bis zum Rothglühen erhitzt.

Das unvollständige Verbrennen in Sauerstoff modifiziert den Kohlenstoff etwas, es entsteht eine kleine Menge Graphit.

Chlor giebt selbst bei Hellrothglühhitze keine Veränderung. Jod ebensowenig, aber es ändert den entstehenden Kohlenstoff bei hoher Temperatur in Graphit um.

Der elektrische Strom wandelt einen Theil der Kohle am Zinkpole, welcher sich kapselförmig aushöhlt, selbst wenn keine Verflüchtigung stattfindet, in Graphit um. Die erweichten Kohlen von Despretz enthalten Graphit, aber keine Spur Diamant. Der durch den elektrischen Strom in Coaks verwandelte Diamant ist dem Graphit ähnlich.

In der Société chimique vom 19. Februar machte Hr. Tollens einige Bemerkungen über den Siedepunkt von Allyl- und anderen Verbindungen.

Hr. Dr. Thiercelin hat schweflige Säure als Reductionsmittel angewandt, um das Jod, welches in den Mutterlaugen des Peru-salpeters als Jodate enthalten ist, zu gewinnen. Er macht Angaben über Unannehmlichkeiten dieser Operation. Es bildet sich schwefelsaures Natron, welches den Salpeter etwas verunreinigt, und das Jod scheidet sich meistens in einem Zustande ab, der das Trocknen sehr erschwert. Er hat nach einem anderen Reductionsmittel gesucht und hat gefunden, dass salpetrige Säure geeignet ist. Diese wird in Peru in grossen Mengen aus einem Gemisch von 5 Theilen Salpeter und 1 Thl. Kohle erhalten, wenn man dieses Gemisch, wie es zur Bereitung von kohlensaurem Natron geschieht, anzündet. Wenn man die Operation, wie das Hr. Thiercelin gethan hat, in einem passenden Apparate vornimmt, so kann man gleichzeitig die salpetrige und die Salpeter-Säure ansammeln. Die salpetrige Säure schlägt das Jod aus seinen Lösungen in einer Form nieder, in der es sich leicht auswaschen und trocknen lässt. Der Niederschlag enthält gegen 80 pCt. Jod.

Es muss bemerkt werden, dass etwaige Jodüre durch dieselbe Operation gefällt werden würden.

Wenn man die Mutterlaugen anstatt einfacher Lösungen von Jodaten anwendet, so muss man nach der Einwirkung der salpetrigen Säure ein wenig kohlensaures Natron zusetzen.

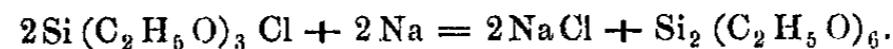
Hr. Bouis hat eine neue Methode der Verseifung fetter Körper gefunden. Man kann bei Anwendung von 2 pCt. Schwefelsäure nach kurzer Zeit, ohne Destillation, feste fette Säuren erhalten. Die schwarze Masse, welche sich dabei bildet, ist in der Oelsäure löslich und wird mit dieser durch Pressen entfernt. Der Verfasser hat diesen Vorgang durch das Studium der Einwirkung der Schwefelsäure auf die verschiedenen chemischen Stoffe, aus welchen die Fette bestehen, zu verallgemeinern gesucht. Er hat dabei gefunden, dass die Bildung schwarzer Massen durch Einführung von Wasser in diese Stoffe sich vermeiden lässt. Bei Zusatz der Säure tritt eine leichte Färbung ein, die dann wieder verschwindet, und wenn man da aufhört, wo die Färbung bleibend ist, so wird eine vollkommen weiße Masse erhalten. Es setzt sich eine feste Masse ab, von welcher man die Säuren durch Decantation trennen kann. Durch weiteren Zusatz von Säure und durch Erhitzen wandelt man diese feste Masse in Kohle um, welche in den Fettkörpern nicht mehr löslich ist. Die letzteren schmelzen und schwimmen auf dem Wasser.

Man mag also vor der Färbung aufhören, oder die Reaction zu

Ende führen, in beiden Fällen lässt sich die Bildung schwarzer, löslicher Substanzen umgehen.

Hr. Bouis setzt diese Untersuchungen fort, die sowohl vom rein chemischen, als vom industriellen Standpunkte Interesse bieten.

Hr. Friedel zeigt im Namen von Hrn. Ladenburg an, dass der letztere, beim Verfolg einer mit ihm gemeinsam angefangenen Arbeit, die Einwirkung von Natrium auf das Monochlorhydrin des Aethylsiliciums studirt habe. Beim Erhitzen der beiden Substanzen in verschlossenen Gefäßen auf 260° hat er die Bildung einer beträchtlichen Menge Siliciumäther und einer kleinen Quantität eines höher siedenden Körpers constatirt, von denen der letztere durch Kali unter Wasserstoffentwicklung zersetztbar ist. Dies ist wahrscheinlich der condensirte Siliciumäther, dessen Bildung bezweckt war.



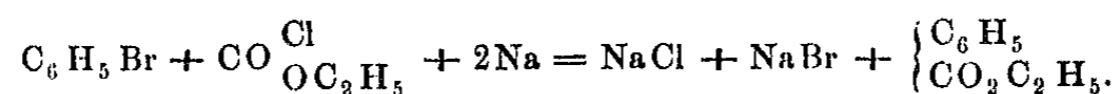
Was den Siliciumäther anbetrifft, so ist diese Bildung eine entsprechende Reaction, wie die Einwirkung von Natrium auf dreibasischen Siliciumameisensäureäther. In diesem letzteren Falle weiß man, dass er sich aus Siliciumwasserstoff und Siliciumäther bildet. Zur Vervollständigung der Analogie würde es genügen, dass sich bei der neuen Reaction Siliciumchlorür gebildet hätte. Nun kann dieses letztere sehr leicht durch das Natrium zersetzt worden sein. Das entstandene Chlornatrium und das überschüssige Natrium sind in der That mit Silicium überzogen, welches sich in Kali unter Wasserstoffentwicklung löst und von Säuren nicht angegriffen wird.

Hr. Friedel ist durch das Studium der Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch eines Alkohols und einer Säure zu der Annahme geführt worden, dass die Salzsäure die Säure in das Chlorür des Radikals unter Austritt von Wasser umwandelt. Bei Einwirkung des Chlorürs auf den Alkohol würde dann der Aether entstehen. Man darf in der That nicht annehmen, dass die Salzsäure auf den Alkohol wirke, denn das entstandene Alkoholchlorür lässt die Säure unverändert. Der Verfasser glaubte, dass, wenn man das entstehende Wasser entfernt, man dann im Stande wäre, nur das Chlorür zu erzeugen. Es geschieht dies in der That, wenn man Benzoësäure mit einem Ueberschuss von Phosphorsäure mischt. Wenn man dieses Gemisch im Oelbade bis 200° erhitzt und dann einen Strom trocknen Chlorwasserstoffgases einleitet, so sieht man sehr bald eine Flüssigkeit destilliren, welche nichts anderes als Benzoylchlorid ist. 20 Grm. Benzoësäure haben auf diese Art 15 Grm. reines Benzoylchlorid gegeben. Man kann diese Umsetzung nicht so erklären, dass sich Säureanhydrid bildet, welches durch die Salzsäure in Chlorid und Säure übergeführt wird. Die vorausgesetzte Wirkung der Salzsäure auf die Säuren bei der Darstellung der Aether scheint demnach bewiesen.

Ein Versuch, der einige Beziehungen zu dem vorigen hat, aber zu einem ganz anderen Zwecke unternommen worden war, ist von Hrn. Bekétoff gemacht worden. Dieser hat ebenfalls Benzoylchlorür erhalten, als er ein Gemisch von doppelt schwefelsaurem Kali, Benzoesäure und Chlornatrium erhitzte. Durch diese Reaction der Salzsäure scheint man in gewissen Fällen vollständig reines und von jeder Spur Phosphoroxychlorid freies Benzoylchlorid erhalten zu können.

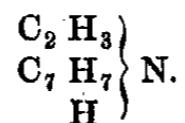
Ich hatte meinen Brief schon abgeschickt, als mir Hr. Wurtz noch eine ungedruckte Anzeige über die Darstellung der Benzoesäure durch Einwirkung von Monobrombenzol, und Chlorkohlensäureäther auf Natriumamalgam, zusandte.

Ich schicke Ihnen nachfolgend diese Notiz dem Inhalte nach: Durch Behandeln von Natriumamalgam mit einem Gemisch von Monobrombenzol und Chlorkohlensäureäther erhielt Hr. Wurtz den Benzoesäureäther, woraus er Benzoesäure darstellte.

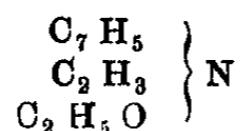


Er ist damit beschäftigt, diese Synthese auf die Darstellung anderer aromatischer und fetter Säuren auszudehnen.

Im Verfolg seiner Untersuchungen über die Oxäthylenbasen hat derselbe Chemiker die Einwirkung von Glycolchlorhydrin auf Anilin und Toluidin untersucht. Die Basen, welche sich bilden, wenn die Reaction bei niederer Temperatur verläuft, sind wenig beständig. Ihre Platinsalze zersetzen sich leicht. Anders ist es, wenn die Reaction bei  $200^{\circ}$  stattfindet. Beim Toluidin hat er unter diesen Umständen zwei Basen erhalten, von denen die eine sehr gut krystallisiert, und das Vinyltoluidin darstellt.

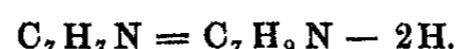


Die andere besitzt eine complicirtere Zusammensetzung, die sich durch die Formel:



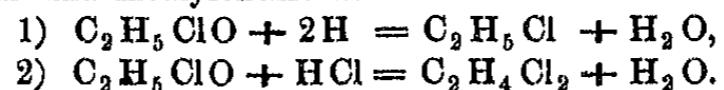
ausdrücken lässt.

Es ist diese nicht mehr ein Derivat des Toluidins, sondern einer Base von der Formel:



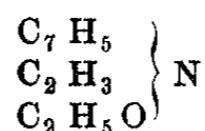
Das Toluidin verliert zwei Atome Wasserstoff unter dem Ein-

flusse eines Ueberschusses von Glycolchlorhydrin. Es bildet sich Aethylchlorür und Aethylenchlorür.



Die Gegenwart eines Ueberschusses von Chlorwasserstoff erklärt sich durch den Umstand, daß zwei Moleküle Salzsäure, in Folge der Einführung der Vinylgruppe und des Oxäthyls in das Molekül, entstehen, welches nur ein  $\text{HCl}$  binden kann.

Die Chlorwasserstoff-, Jodwasserstoff- und Salpetersäureverbindung der Base



krystallisiren. Ihre Lösung schmeckt sehr bitter, sie fluorescirt prächtig grün und ist ohne Einfluß auf den polarisirten Lichtstrahl.

### 32. Bernhard Tollens: Ueber die Siedepunkte der Allylverbindungen.

Im zweiten Hefte dieser Berichte habe ich den Siedepunkt des von mir dargestellten Allylbromürs\*) als bei  $70^{\circ}$  liegend angegeben, und auf die unter den Siedepunkten der Allylverbindungen einerseits, und der Aethylverbindungen anderseits bestehenden Regelmässigkeiten aufmerksam gemacht.

Diese Regelmässigkeiten wären nach Hrn. Oppenheim noch auffallender, wenn man statt des von mir gefundenen Siedepunktes  $70-73^{\circ}$  annähme, auf diese Weise würde die Gleichheit der Differenz zwischen dem Chlorür und Bromür und dem Bromür und Jodür gewährt.

Hr. Oppenheim glaubt, daß der Siedepunkt meines Bromürs in Folge eines Gehalts an Isopropylbromür zu niedrig ausgefallen sei.

Diese Angaben verlangten eine nochmalige Prüfung meinerseits.

Ich habe den Siedepunkt des Allylbromürs\*\*) mit großer Sorgfalt von Neuem bestimmt, und ihn völlig constant zwischen  $70$  und  $71\frac{1}{2}^{\circ}$  liegend gefunden bei  $772,6^{\text{mm}}$  Druck, die vorige Angabe bezog sich auf  $753,3^{\text{mm}}$ . Es ist also der Siedepunkt  $70-71^{\circ}$  bei  $760^{\text{mm}}$ . Ein Gehalt von Isopropylbromür ist nicht denkbar, da der nach unserer Methode dargestellte Allylalkohol keinen Isopropylalkohol enthält, wie

\*) Ich benutze diese Gelegenheit, eine kleine, in meiner Mittheilung (Compt. rend. und Zeitschr. f. Chem. 1869, p. 89) befindliche Notiz zu berichtigen. Dusart's Angabe, aus Brompropylen (nicht Allylbromür) Senföl erhalten zu haben, ist von Berthelot, sowie besonders von Linnemann widerlegt worden.

\*\*) Die Temperaturen sind durch Vergleichung der Thermometer mit einem von Alvergnat gefertigten, von mir geprüften Normal-Thermometer verifiziert.

der nach der älteren Methode bereitete. Jedenfalls musste ich ebenfalls beim Allylchlorür einen zu niedrigen Siedepunkt finden, ich habe deshalb aus Allylalkohol und Phosphorchlorür reines Allylchlorür bereitet (46,86% C und 6,67% H statt 47,06% C und 6,54% H) und dessen Siedepunkt nicht niedriger als die von Hrn. Oppenheim gefundene Zahl, sondern entschieden höher gefunden, nämlich bei 46—47 $\frac{1}{2}$ <sup>0</sup>, unter 772,5 <sup>mm</sup> Druck; ein aus Allylalkohol und HCl erhaltenes Chlorür siedete ferner bei 45 $\frac{1}{2}$ —47<sup>0</sup>, unter 756,9 <sup>mm</sup>. Wie Oppenheim selbst angiebt, hat er sein Chlorür nicht absolut rein erhalten.

Wir haben also folgende Siedepunkte:

$C^3 H^5 Cl$	$C^3 H^5 Br$	$C^3 H^5 J$
46—47 $\frac{1}{2}$ (24 <sup>0</sup> )	70—71 (31 <sup>0</sup> )	101—102 <sup>0</sup> (nicht 103 <sup>0</sup> );

merkwürdigerweise fallen diese Siedepunkte ganz mit denen der wahren Propylverbindungen zusammen.

$C^3 H^7 Cl$	$C^3 H^7 Br$	$C^3 H^7 J$
44—48 <sup>0</sup>	68—72	101,5
Schorlemmer.	Linnemann.	Linnemann.
	71—71,5	104,5
	Fittig.	Js. Pierre u. Puchot.

Es sind also für diese Verbindungen die besprochenen Differenzen sicher ungleich, derselbe findet sich für die Isopropyl-, Butyl-, Amyl-, Benzol-, Silicium- und viele andere sehr genau untersuchte Haloïdverbindungen. Nur bei wenigen, z. B. den Methyl-, Aethyl-, Acetyl-Derivaten ist dies nicht der Fall, jedenfalls also ist die These von der allgemeinen Gleichheit der Differenzen nicht haltbar.

Beim Zusammenstellen der Siedepunkte der besprochenen Verbindungen sind mir andere Beziehungen aufgefallen, welche von vielen Beobachtern (besonders Kolbe und Kopp) besprochen, jedoch meines Wissens noch nicht so bestimmt formulirt worden sind; sie scheinen mir auf evidente Weise für die Richtigkeit einiger in der letzten Zeit aufgestellten Formeln zu sprechen.

Gestützt auf das chemische Verhalten des Butyl- und Amylalkohols speciell beim Oxydiren (Ann. Chem. Pharm., V. Suppl. 378), hat Erlenmeyer gezeigt, dass dieselben die Gruppe Isopropyl enthalten, also homolog nicht mit dem normalen, sondern mit dem Isopropylalkohol sind.

Zu denselben Schlüssen wird man durch Vergleichung der Siedepunkte derselben und ihrer Derivate, sowie derjenigen der entsprechenden Säuren geführt. Der Butyl- und Amylalkohol sieden um so viel tiefer, als die Theorie der homologen Reihen fordert (s. Kolbe), als die Differenz beträgt zwischen den Siedepunkten der entsprechenden Propyl- und Isopropylverbindungen. Die Regelmässigkeit wird evident durch folgende Gruppierungen:

z. B.

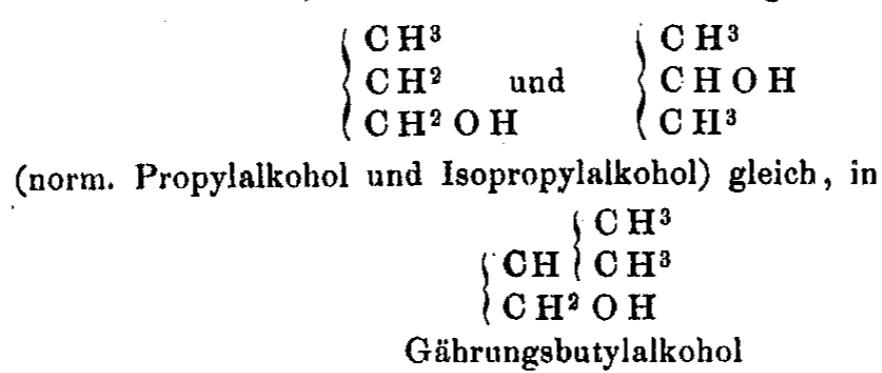
$\text{CH}^3 \text{Br}$	$\text{CH}^3 \text{OH}$
$13^0$	$60^0$
$27.7^0$	$18^0$
$\left. \begin{array}{l} \text{C}^2 \text{H}^5 \text{Br} \\ 40.7 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \text{C}^2 \text{H}^5 \text{OH} \\ 78^0 \end{array} \right\}$
$30.3^0$	$20^0$
$\left. \begin{array}{l} \text{C}^3 \text{H}^7 \text{Br} \text{ C}^3 \text{H}^7 \text{Br} \\ 71^0-10^0- \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \text{C}^3 \text{H}^7 \text{OH} \text{ C}^3 \text{H}^7 \text{OH} \\ 98^0-12^0- \end{array} \right\}$
$61^0$	$86^0$
	$\text{Diff. } 12^0$
	$\text{(Iso-)}$
	$\text{C}^4 \text{H}^9 \text{Br} \left\{ \begin{array}{l} 28^0 \\ 89^0 \end{array} \right.$
	$\text{C}^4 \text{H}^9 \text{OH} \left\{ \begin{array}{l} 22^0 \\ 108 \end{array} \right.$
$(\text{Hagen}) \quad 119^0$	$\text{C}^5 \text{H}^{11} \text{Br} \left\{ \begin{array}{l} 30^0 \\ \text{Pedler} \end{array} \right.$
	$\text{C}^5 \text{H}^{11} \text{OH} \left\{ \begin{array}{l} 21^0 \\ 129^0 \end{array} \right.$
	$\text{C}^6 \text{H}^{13} \text{OH} \left\{ \begin{array}{l} 22^0 \\ 148-154^0 \end{array} \right.$

Dasselbe Raisonnement lässt sich in Folge der neuen genauen Siedepunktsbestimmungen Landolt's (Zeitschr. f. Chem. 1868 p. 359) auch auf die fetten Säuren anwenden.

Wie Landolt bemerkt, ist zwischen Buttersäure und Baldriansäure bei Annahme der allgemeinen Differenz von  $21-23^0$  eine auffallend kleine Differenz

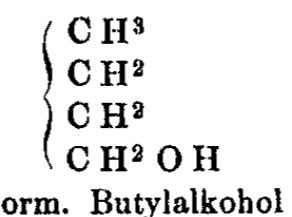
$19^0$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ameisensäure } 100^0 \\ \text{Essigsäure } 119^0 \end{array} \right.$
$21^0$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Propionsäure } 140^0 \\ \text{Buttersäure } 162^0 \end{array} \right.$
$22^0$	$\left. \begin{array}{l} \text{Isobuttersäure } 150-152^0 \\ \text{Baldriansäure } 176^0 \\ \text{Capronsäure } 198^0 \end{array} \right\} \text{Diff. } 10^0$
	$\left. \begin{array}{l} 25^0 \\ 23^0 \end{array} \right\}$

In der Reihe der Alkohole ist der Butylalkohol der erste, in der der Säuren die Baldriansäure die erste, welche durch Gährung oder Vegetation\*) gebildet, die normale Structur verlässt. Dies sind die ersten Glieder der Reihen, welche auf diese Weise eine compactere Gestalt annehmen; denn es ist die Ausdehnung z. B. der Formeln:



\* Nach Stalmann's Versuchen ist die Säure der Baldrianwurzel der künstlich erhaltenen jedenfalls sehr ähnlich.

sind jedoch die Kohlenstoffatome mehr in einander geschoben als in



Dieselbe Betrachtung lässt sich für die Baldriansäure anstellen. Die Siedepunkte der höheren Glieder scheinen weitere Complicationen anzudeuten (s. Schorlemmer), doch wäre es verfrüht, weitere Schlüsse zu ziehen. Es scheint in der Natur eine Tendenz zu sein, die Atomgruppen möglichst compact, oder wenn ich den Ausdruck gebrauchen darf, abgerundet zu ordnen.

Wurtz' Laboratorium, Paris.

33. E. Meusel, aus London am 20. Februar 1869.

Die Sitzung der Royal Society vom 11. Februar brachte für Chemie nur zwei Arbeiten; die eine derselben über Organometalle von Wanklyn (ich sandte dieselbe bereits für den Druck des letzten Heftes ein), die andere mehr eine vorläufige Mittheilung von Frankland und Lockyer.

Den Erfolgen englischer Astronomen in der spectralanalytischen Erforschung der verschiedenen Himmelskörper hatte am 20. Oct. 1868 Lockyer die Entdeckung des Wasserstoffs in den Sonnenprotuberanzen hinzugefügt. Schon damals gab Lockyer eine Eigenthümlichkeit des beobachteten Spectrums an, er fand neben den bei C und F liegenden Wasserstofflinien noch eine zwischen D und E auftretende Linie.

Neuere Beobachtungen lehrten ihn, dass verschiedene Stellen der Protuberanzen die Linie bei F verschieden stark und verschieden breit erscheinen lassen. Gestützt auf Plücker's Untersuchungen, dass die Linie C beim Verdünnen des Wasserstoffs verschwindet, während die Linie F, wie die im Violett gelegene, sich verstärkt, beabsichtigen nun Frankland und Lockyer, aus der verschiedenartigen Stärke der Linie den in den Protuberanzen herrschenden Druck, wie auch deren Temperatur zu bestimmen. Sie hoffen, der bis jetzt nicht erklärten Linie nahe bei D, wie auch den beobachteten verschiedenartigen Färbungen der Protuberanzen Deutung geben zu können.

Von der Chemical Society habe ich leider nur wenig mitzutheilen. Es war nur Wanklyn's Arbeit eingelaufen, so dass sich die Gesellschaft schon früh vertagte. In der Discussion führte Chapman als anschliessendes Factum für die Organometalle an, dass

optisch wirksamer Amylalkohol mit Natrium behandelt eine Natriumverbindung giebt, die beim Verdünnen mit Wasser wieder denselben optisch wirkenden Amylalkohol liefert, während nach dem Erhitzen des Natriumamylalkoholats durch Zersetzung mit Wasser nur optisch inaktiver Amylalkohol erhalten werden kann.

---

Für die nächste Sitzung (8. März) ist angekündigt:  
C. Rammelsberg: Ueber Tantalite und Columbite.

---

Berichtigung:

in No. 8, Pag. 55, Zeile 2 u. 8 von unten:  
statt: Decimeter lies: Centimeter.

---

## Sitzung vom 8. März.

---

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Auf Anfrage des Präsidenten wird das Protocoll der vorigen Sitzung genehmigt.

Es werden darauf gewählt:

1) zu einheimischen Mitgliedern

die Herren:

O. Abesser, stud. chem.  
R. Bensemann, stud. chem.  
E. Hilgenberg  
R. Mulerd  
P. Petersen, stud. chem.  
P. Rasemack, stud. chem.  
O. Reich, Dr. phil.  
C. Sarnow, stud. chem.  
J. Valentin, stud. chem.

} Berlin;

2) zu auswärtigen Mitgliedern

die Herren:

Jul. Erdmann, Dr. phil., Hannover,  
Jul. Piccard, Professor, Basel,  
Suida, Chemiker, Offenbach a. M.

---

## Vorträge.

34. C. Rammelsberg: Ueber die Constitution des Tantalits und Columbits.

Die natürlichen Verbindungen des Tantals und Niobs gehören hinsichtlich ihrer chemischen Natur zu den nur unvollständig bekannten Mineralien. Der Grund liegt einerseits in ihrer Seltenheit, andererseits in der Schwierigkeit der Trennung ihrer Bestandtheile.

Seitdem es feststeht, daß Tantalsäure und Niobsäure analoge Verbindungen sind, und seitdem man ein wenn auch nicht ganz genügendes Mittel, sie zu trennen, in ihren Kaliumdoppelfluorüren gefunden hat, liegt die Aufgabe vor, die Analysen der hierher gehörigen Mineralien zu wiederholen, um Gewissheit über die Natur ihrer metallischen Säure zu erlangen, und, wenn beide gleichzeitig vorhanden sind, ihre relativen Mengen zu bestimmen.

Ich habe eine derartige Arbeit unternommen, welche allerdings in der Schwierigkeit, genügendes Material zu erlangen, ebensowohl wie in den zur Zeit noch mangelhaften analytischen Methoden eine bestimmte Grenze findet, und die Erfahrungen vervollständigt, welche bisher Marignac fast allein auf diesem Gebiet gemacht hat.

Die Tantal- und Niobmineralien sind sehr mannichfach zusammengesetzt. Tantalit und Columbit, die häufigsten von ihnen, enthalten wesentlich nur die Säuren jener beiden, denn die von Zinn, Titan und Wolfram treten meist nur in kleiner Menge auf, und von elektropositiven Metallen enthalten sie nur Eisen, höchstens noch Mangan. Samarskit und Yttrotantalit gleichen ihnen hinsichtlich der Metallsäuren, allein in jenem gesellt sich zum Eisen noch U, Y und Ce, in diesem herrscht Y, neben Ca, U wenig Fe, und eine ähnliche Natur haben Fergusonit und Tyrit.

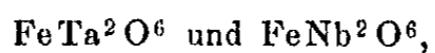
Dagegen finden wir in anderen neben Tantal- oder Niobsäure auch große Mengen Titansäure, wie im Euxenit, auch wohl Zirkonsäure, und selbst das so höchst seltene Element Th findet sich im Aeschynit und Pyrochlor ein.

Zunächst sei hier vom Tantalit und Columbit die Rede. Bekanntlich früher als Tantalit zusammengefaßt, wurden die Abänderungen von höherem V. G., die besonders in Finland, seltener in Schweden und Frankreich gefunden sind, später als Tantalit unterschieden von den leichteren, welche man gewöhnlich Columbit nennt. Berzelius hatte ausschließlich Tantalite untersucht, und H. Rose, der im Verlaufe seiner langjährigen Untersuchungen die meisten Analysen dieser Mineralien veranlaßte, hatte behauptet, sie enthielten nur eine Säure, die Tantalite blos Tantalsäure, die Columbite aber Unterniobsäure. Indem er beiden eine verschiedene atomistische Constitution zuschrieb, mußte auch diejenige der Tantalite und Columbite eine andere sein.

Als die schönen Arbeiten von Blomstrand, Marignac und Deville die Notwendigkeit der Formeln  $Ta^2O_5$  und  $Nb^2O_5$  ergeben hatten, als ferner die Isomorphie der künstlichen analogen Verbindungen beider Elemente gefunden war, wurde es nötig, Tantalit und Columbit auf beide Säuren zu prüfen. Blomstrand, besonders aber Marignac haben nun in der That gezeigt, daß die Columbite sowohl Ta, als auch Nb enthalten, daß an einem Fundort sehr verschiedene Mischungen vorkommen, und daß das V. G. mit

Zunahme des Nb - Gehalts abnimmt\*). Bei den viel schwereren finnischen Tantaliten war es möglich, dass das Nb ganz fehlte, allein auch hier wies Marignac 1 At. Nb gegen 4 At. Ta nach, und meine eigenen Versuche an einem solchen Tantalit ergeben genau dasselbe Resultat\*\*).

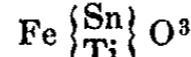
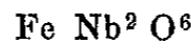
Tantalit und Columbit sind also isomorphe Mischungen der beiden Grundverbindungen



deren Verhältnis ein sehr mannichfaches sein kann.

Alle diese Mischungen haben dieselbe Krystallform. Wir kennen diese Form am besten von den niobreichsten durch Dana und Des Cloizeaux, besonders aber durch eine Monographie von Schrauf Die Krystalle der finnischen Tantalite, von N. u. A. Nordenskiöld beschrieben, sind nach meinen Untersuchungen ganz ungezwungen auf die der Columbite zu beziehen, so dass ihre Isomorphie keinem Zweifel unterliegt.

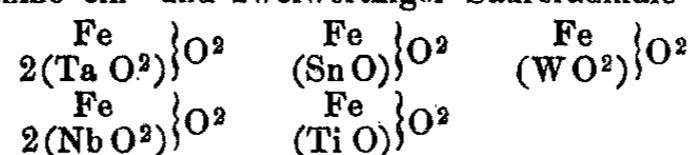
Sn, Ti und W fehlen wohl keiner Abänderung ganz, allein nur im Tantalit ist ihre Menge von Belang, so dass z. B. die beiden von Marignac und von mir analysirten als



bezeichnet werden müssen. In den wolframhaltigen Varietäten ist die Verbindung



enthalten, welche für sich als Wolfram vorkommend, mit Tantalit und Columbit isomorph ist, wie G. Rose nachgewiesen hat, daher es nicht auffallen kann, dass Ta, Nb und Ti Bestandtheile des Wolframs sind\*\*\*). Die analoge Constitution aller dieser Verbindungen ist bei Annahme ein- und zweiwerthiger Säureradikale evident:



\*) Zu Bodenmais kommen Columbite vor, welche von 13 bis 36 pCt. Tantalit, also 66 — 50 pCt. Niobsäure enthalten.

\*\*) Ich habe einen T. von Skogböle, Kirchspiel Kimito in Finland, untersucht, dessen V. G. = 7,27 ist, und welcher gab:

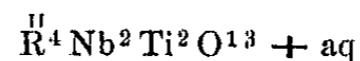
Ta <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	69,97
Nb <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	10,86
Sn O <sup>2</sup>	2,94
Ti O <sub>2</sub>	1,40
Fe O	14,88
Mn O	

\*\*\*) Aus Wolframrückständen schied Marignac die Säuren des Ti, Ta und Nb im Gewichtsverhältnis von 1 : 8 : 16.

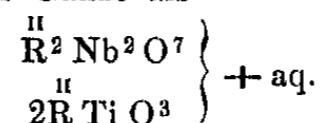
Das Interesse für diese Verbindungen steigert sich dadurch, daß sie heteromorph sind. Außer dem zweigliedrigen Tantalit findet sich der viergliedrige Tapiolith, der dieselbe Zusammensetzung hat. Aber seine Form ist zugleich die des Zinnsteins, Rutils, Zirkons, d. h. der Oxyde vierwertiger Elemente, während auf der anderen Seite die Krystalle der Tantalsäure ganz und gar übereinstimmen mit denen des Tantalits oder Columbits, ein Problem für weitere Forschungen im Gebiete des Zusammenhangs zwischen Form und Mischung der Körper.

Als Beispiel eines natürlichen Niobats und Tantals mag für heute blos der Euxenit angeführt werden.

Ich habe schon früher die Zusammensetzung dieser interessanten Verbindung mitgetheilt \*), welche 32 pCt.  $\text{Nb}^2\text{O}^5$ , 19 pCt.  $\text{TiO}^2$ , und außerdem U, Y, Ce, Fe, Ca und 2,4 pCt. Wasser enthält. Die Berechnung zeigt, daß der Euxenit



ist. Denkt man sich das Ganze als



so entspricht das Niobat dem Nioboxyfluorid  $\overset{\text{II}}{\text{R}} \text{Nb} \text{O} \text{F}^5$ , das Titanat dem Fluorid  $\overset{\text{II}}{\text{R}} \text{Ti} \text{F}^6$ , und da diese beiden Salze isomorph sind, so darf man schließen, daß die Oxysalze dies auch seien.

### 35. L. Schaeffer: Ueber isomere Naphtole und deren Derivate.

(Mitgetheilt von Hrn. H. Wichelhaus.)

In einer früheren Sitzung hat Eller mitgetheilt, daß er aus den beiden isomeren napthalinsulfosäuren Bleisalzen durch Schmelzen mit Kalihydrat Naphtole erhalten habe, die er glaubte für identisch halten zu müssen. Da er diese Untersuchung nicht, wie er wünschte, fortsetzen konnte, so habe ich dieselben weiter geführt.

Zu diesem Zwecke stellte ich die Sulfosäure nochmals nach der von Merz \*\*) angegebenen Methode dar, sättigte mit reinem kohlen-sauren Blei und trennte die erhaltenen Salze durch Alcohol.

Jedes der Salze ward mit einem Ueberschus von Aetzkali geschmolzen und aus dem Schmelzproducte, wie es Eller angegeben hat, die Naphtole abgeschieden. Das Naphtol, welches aus dem

\*) Diese Berichte. I. Jahrg. S. 281.

\*\*) Zeitschrift f. Chemie. N. F. Bd. 4. p. 399.

$\alpha$  napthalinsulfosäuren Blei erhalten war, destillirte mit Wasserdämpfen leicht über, das aus dem  $\beta$  napthalinsulfosäuren Blei dargestellte ging hingegen mit den Wasserdämpfen nur sehr unvollständig über, der größte Theil fand sich noch im Rückstande. Zu seiner Reinigung ward es wiederholt in heißem Wasser gelöst, woraus es nach dem Erkalten sich in krystallinischen stark glänzenden Blättchen abscheidet.

$\alpha$  Naphtol. Das  $\alpha$  Naphtol bildet kleine weisse stark seiden-glänzende Nadeln, zuweilen auch Blättchen, die sich leicht in Aether, Alcohol, Chloroform und Benzol lösen, schwer in heißem und fast unlöslich in kaltem Wasser sind. Es besitzt einen schwach phenolartigen Geruch. Sein Staub erregt Niessen. Mit Wasserdämpfen ist es leicht destillirbar. Sein Schmelzpunkt wurde bei  $94^{\circ}$  gefunden. Taucht man einen Fichtenspahn in eine wässrige Lösung, übergießt ihn mit Salzsäure und setzt ihn dann dem directen Sonnenlichte aus, so färbt er sich bald eigenthümlich grün, nach längerer Zeit geht die Farbe in Rothbraun über. Dieselbe Farbenveränderung erfolgt auch im zerstreuten Tageslichte, nur findet sie langsamer statt. Versetzt man eine wässrige Lösung mit Chlorkalklösung, so tritt sofort eine intensiv violette Färbung ein, die beim Erwärmen unter Abscheidung brauner Flocken in Rothbraun übergeht.

$\beta$  Naphtol. Das  $\beta$  Naphtol bildet kleine, stark glänzende, fast geruchlose Krystallblättchen, die sich leicht in Aether, Alcohol, Chloroform und Benzol lösen. In heißem Wasser ist es schwer löslich und scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten krystallinisch aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $122^{\circ}$ . Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn in eine wässrige Lösung getaucht, färbt sich im directen Sonnenlichte blaugrün, nach längerer Einwirkung geht die Farbe in Rothbraun über. Die Reaction ist der des  $\alpha$  Naphtols sehr ähnlich, sie erfolgt aber weit schneller als bei jenem.

Eine wässrige Lösung färbt sich bei Zusatz von Chlorkalklösung schwach gelblich und scheidet beim Erwärmen gelbe Flocken ab.

Die Analyse führte für beide Körper auf Zahlen, die der Zusammensetzung des Naphtols entsprechen.

Es entstehen aus den beiden isomeren Sulfosäuren unzweifelhaft zwei in ihren Eigenschaften verschiedene Naphtole, eine Verschiedenheit, die auch in den Derivaten dieser Naphtole mehr oder weniger hervortritt.

Läßt man Naphtol mit der aeq. Menge Kalihydrat und einem Ueberschus von Jodäthyl in alcoholescher Lösung am aufsteigenden Kühler digeriren, so bemerkt man bald Abscheidung von Jodkalium; nach Beendigung der Reaction wurde das abgeschiedene Jodkalium entfernt, der Alcohol verjagt und die zurückbleibende ölartige Flüssigkeit mit Wasserdämpfen überdestillirt.

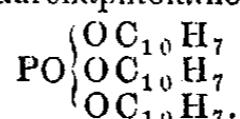
$\alpha$  Naphtoläthyläther. Dieser Aether bildet eine gelbliche ölartige in Wasser untersinkende eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei  $272^{\circ}$  (corrig.  $280^{\circ},7$ ) siedet und bei  $-5^{\circ}$  noch nicht fest wird. Die Analyse führte zu der Formel  $C_{10}H_7OC_2H_5$ .

$\beta$  Naphtoläthyläther. Dieser Aether ist bei gewöhnlicher Temperatur eine fast farblose krystallinische Masse von sehr angenehmen, an Ananas erinnernden, Geruch. Er schmilzt bei  $33^{\circ}$ . In Alcohol, Aether, Chloroform und Benzol ist er leicht löslich, unlöslich in Wasser.

Die Analyse ergab dieselbe Zusammensetzung wie die des  $\alpha$  Aethers:  $C_{10}H_7OC_2H_5$ .

Mit Kalium, Natrium, sowie mit Kali-, Natron- und Barythydrat verbindet sich das Naphtol, ähnlich wie das Phenol, doch sind diese Verbindungen wenig beständig. Eine wässrige Lösung scheidet sowohl beim Eindampfen auf dem Wasserbade, als auch beim Einleiten von Kohlensäure Naphtol aus.

Erwärmst man aeq. Mengen Naphtol und Phosphorchlorid gelinde auf dem Wasserbade, so tritt alsbald unter starkem Aufschäumen heftige Salzsäureentwicklung ein. Wird nach beendeter Reaction die Masse in Wasser eingetragen, und zuletzt mit verdünnter Kalilauge gewaschen, so wird eine braune Masse erhalten, aus der Alcohol eine grössere Menge eines krystallinischen Körpers und eine geringe Menge einer ölartigen Flüssigkeit auszieht. Der erstere Körper ward durch Behandeln mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alcohol gereinigt. Die so erhaltenen Krystalle waren aber nicht, wie erwartet wurde, Naphtalinchlorür, sondern, wie die Analysen ergaben, neutraler Phosphorsäurenaphtholäther.



Der  $\alpha$  und  $\beta$  Phosphorsäureäther sind einander im äusseren Ansehen sowohl, als auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen sehr ähnlich. Sie bilden kleine weisse compacte krystallinische Massen. Der  $\alpha$  Aether schmilzt bei  $145^{\circ}$ , der  $\beta$  Aether hingegen schon bei  $108^{\circ}$ .

Die geringe Menge des ölartigen Productes enthielt Chlor und ist wahrscheinlich das Naphtalinchlorür, sie ist indessen bis jetzt noch nicht genauer untersucht worden.

Beim Behandeln des Naphtols mit Natrium im Kohlensäurestrom entsteht, wie Eller gezeigt hat, eine der Salicylsäure entsprechende Oxsäure, die Carbonaphtolsäure.

Ich habe diese Reaction auf das  $\alpha$  und  $\beta$  Naphtol angewandt. Bei Anwendung von  $\alpha$  Naphtol erhielt ich eine Säure, die in ihren Eigenschaften ganz der Eller'schen Carbonaphtolsäure entspricht, ihr Schmelzpunkt wurde bei  $185^{\circ}$ — $186^{\circ}$  gefunden (Eller  $186^{\circ}$ — $188^{\circ}$ )

und die unzweifelhaft mit dieser identisch ist. Bei Anwendung von  $\beta$  Naphtol geht die Bildung dieser Oxysäure nur äufser schwierig von Statten. Es wurde bei wiederholten Versuchen nur soviel von der Säure erhalten, dass ich die Reactionen, die Eller mit der  $\alpha$  Säure ausgeführt hat, machen konnte. Sie zeigt gegen Blei-, Silber- und Kupferlösungen ein ähnliches Verhalten, wie die  $\alpha$  Säure, die Färbung in Eisenchloridlösung ist indessen eine wesentlich andere. Während die  $\alpha$  Carbonaphtholsäure eine rein blaue Färbung hervorbringt, erzeugt die  $\beta$  Carbonaphtholsäure eine tief schwarzviolette, tintenartige.

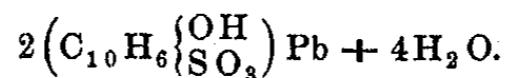
Beim Behandeln der Naphtole mit dem doppelten Gewicht englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Lösung des Naphtols bilden sich die Naphtolsulfosäuren.

Nach Lösung des Naphtols in der Schwefelsäure wurde die Flüssigkeit in Wasser eingetragen, mit kohlensaurem Blei neutralisiert und die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte Lösung zur Krystallisation eingedampft. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden zwischen Fließpapier gepresst, und durch wiederholtes Umkrystallisiren und Abpressen rein erhalten.

$\alpha$  Naphtolsulfosaures Blei. Es bildet kleine weisse warzenförmige Krystallmassen, die in Wasser leicht, in Alcohol schwieriger löslich sind.

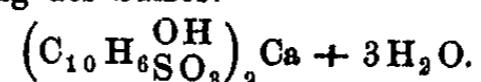
Beim Trocknen bei  $100^{\circ}$  verlor es  $9,79\%$  Wasser.

Das trockne Salz gab bei der Verbrennung  $36,48\%$  C,  $2,28\%$  H und  $31,47\%$  Pb. Daraus berechnet sich die Formel:



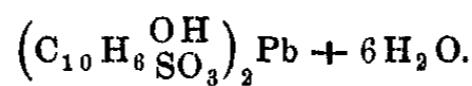
$\alpha$  Naphtolsulfosaures Calcium. Außer dem Bleisalz ward noch das Calciumsalz dargestellt. Es wurde zu diesem Zwecke das Bleisalz in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff das Blei abgeschieden und die filtrirte und von Schwefelwasserstoff befreite Lösung mit kohlensaurem Calcium gesättigt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser ward das Calciumsalz rein erhalten.

Es bildet kleine weisse starkglänzende leichte Krystallblätter, die sich bei  $100^{\circ}$  unter Bräunung allmälig zersetzen. Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor  $9,93\%$  Wasser. Das trockne Salz gab in 2 Bestimmungen  $8,09$  und  $8,27\%$  Calcium. Demnach ist die Zusammensetzung des Salzes:

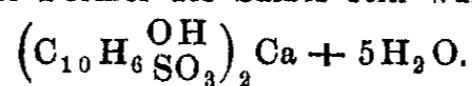


$\beta$  Naphtolsulfosaures Blei. Dieses Salz bildet kleine farblose starkglänzende krystallinische Blättchen, die in Wasser leicht, in Alcohol schwerer löslich sind. Es verliert sein Krystallwasser leicht und vollständig im Vacuum über Schwefelsäure.

Eine Wasserbestimmung ergab 14,08% Wasser und eine Blei-  
bestimmung im trocknen Salze 31,56%. Daraus berechnet sich die  
Formel:



$\beta$  Naphtholsulfosaures Calcium. Zur Darstellung dieses Salzes  
wird in einer Lösung des Bleisalzes das Blei durch Schwefelwasser-  
stoff gefüllt, der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt und mit  
kohlensaurem Calcium neutralisiert. Die klare filtrirte Lösung wird  
zur Krystallisation eingedampft. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden  
durch Umkrystallisiren rein erhalten. Es bildet starkglänzende weisse  
leichte Krystallblätter, die sich bei 100° anfangen zu zersetzen. Eine  
Kalkbestimmung des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten  
Salzes gab 8,27% Ca, der Wassergehalt wurde 5 Mol. entsprechend  
gefunden, so dass die Formel des Salzes sein würde:



Die Unterschiede der beiden isomeren Säuren sind in den Salzen  
sehr gering und beschränken sich auf die Löslichkeitsverhältnisse und  
den Krystallwassergehalt. Eine Verschiedenheit der naphtholsulfosauren  
Salze besteht darin, dass sich Lösungen der  $\beta$  Salze auf Zusatz von  
Säuren, vorzüglich Salpetersäure schön rosaroth färben, während die  
Lösungen der  $\alpha$  Salze farblos bleiben.

Laboratorium des Privat-Docenten Wichelhaus, März 1869.

### 36. A. Baeyer: Ueber die Mellithsäure.

Vor längerer Zeit habe ich angekündigt, dass die Mellithsäure  
eine sechsbasische Säure ist, und dass sie durch Abspaltung von Koh-  
lensäure in Säuren von geringerer Basicität, zuletzt in Benzoësäure  
übergeführt werden kann. Im Besitze einer grösseren Menge von  
Mellithsäure habe ich die auf diese Weise erhaltenen Säuren jetzt  
ausführlicher untersuchen können, und habe gefunden, dass man außer  
den bekannten sieben Säuren noch drei neue darunter findet, so dass  
von den nach der Kekulé'schen Theorie möglichen 12 Säuren nur  
noch zwei fehlen.

Sechs basische: Mellithsäure.

Fünfbasische: unbekannt.

Vierbasische: Pyromellithsäure, Isopyromellithsäure.

Erstere durch Erhitzen der Mellithsäure von Erdmann darge-  
stellt, letztere durch Erhitzen der Hydromellithsäure mit Schwefel-  
säure.

Dreibasische: Trimesin - Trimellith - Hemimellithsäure.

Trimesinsäure ist ein Nebenprodukt bei der Bereitung der Iso-pyromellithsäure, Trimellithsäure wird beim Erhitzen der Hydropyro- und Hemimellithsäure beim Erhitzen der Hydroisopyromellithsäure mit Schwefelsäure erhalten. Die beiden letzteren sind in Wasser ziemlich leicht löslich, geben ein schwer lösliches Barrytsalz, und unterscheiden sich wesentlich durch ihr Verhalten beim Erhitzen. Die Trimellithsäure destillirt unverändert als ölige Flüssigkeit, die langsam von einzelnen Punkten ausgehend, wavellähnlich erstarrt. Die Hemimellithsäure zersetzt sich dagegen beim Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Benzoësäure und Phtalsäureanhydrid.

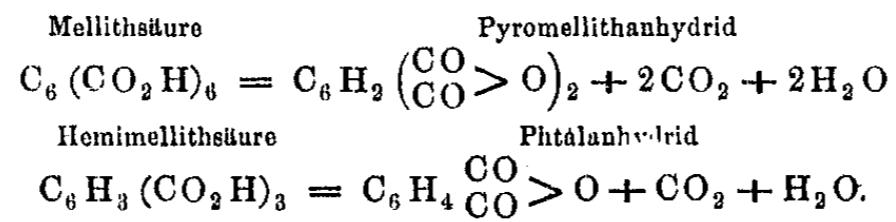
Zweibasische: Phtal-Isophtal-Terephthalsäure.

Die Phtalsäure entsteht beim Behandeln der Hydroisopyro-, aber nicht der Hydropyromellithsäure mit Schwefelsäure, die Isophtalsäure bildet sich dagegen in beträchtlicher Menge aus beiden. Terephthalsäure scheint sich nur spurenweis zu bilden.

Einbasische: Benzoësäure.

Der Umstand, dass die Hemimellithsäure nicht ohne Zersetzung flüchtig ist, bietet ein Mittel dar, um die Constitution sämtlicher Säuren zu bestimmen. Wir wollen der Kürze wegen die Wasserstoffe im Benzol 1 2 3 4 5 6 bezeichnen, und unter Säure (1 2 3) z. B. eine Säure verstehen, in denen die entsprechenden Wasserstoffe durch Carboxyl vertreten sind.

Von sämtlichen bekannten Säuren zeigt nur die Mellithsäure dieselbe Eigenschaft, sich beim Erhitzen unter Verlust von 2 Kohlensäuren zu zersetzen. Da nun von den drei dreibasischen Säuren nur eine sich ebenso verhält, so muss sie eine grösere Aehnlichkeit in der Constitution mit ihr haben, wie die beiden andern. Die Trimesinsäure ist die Säure (1 3 5), es bleiben also nur (1 2 3) und (1 2 4) zur Auswahl übrig. (1 2 3) hat wie mir scheint eine grösere Aehnlichkeit mit (1 2 3 4 5 6) als (1 2 4), in dem einen Fall sind drei benachbarte, in dem andern zweimal drei benachbarte Wasserstoffe vertreten, und beide zerfallen, indem ein Drilling von benachbarten Carboxylen immer eine Kohlensäure verliert:



Untersucht man in wieviel Fällen sonst noch drei benachbarte Carboxyle vorkommen können, so ergiebt sich, dass dies nur bei der fünfbasischen und einer vierbasischen möglich ist, also gerade bei den beiden Säuren, die noch nicht erhalten worden sind. Da nun die Darstellung der Säuren immer bei höherer Temperatur stattfindet, so

ist es leicht erklärlich, dass man diese Säuren, welche die in der Hitze unbeständige Gruppe (1 2 3) enthalten, nicht hat auffinden können. Zersetzt sich ja auch von der dreibasischen (1 2 3) Säure bei der Bereitung immer der größte Theil in Phtalsäure, so dass die Ausbeute unbedeutend ist.

Stimmt man diesen Betrachtungen bei, so kann man mit Hilfe der bekannten Thatsachen die Constitution sämmtlicher Säuren feststellen. Durch Fittig's schöne Untersuchungen weiß man nämlich, dass die Trimesinsäure abwechselnde Wasserstoffe ersetzt enthält, also Säure (1 3 5) ist, und dass aus derselben durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$  Isophtalsäure entsteht, die danach nur (1 3) sein kann. Für die Terephthalsäure bleibt daher nur (1 4) übrig, da die Phtalsäure nach Gräbe (1 2) ist. Da nun Trimesinsäure (1 3 5) und Hemimellithsäure (1 2 3) ist, so bleibt für die Trimellithsäure nur (1 2 4) übrig.

Für die durch Erwärmen zersetzbare noch unbekannte vierbasische Säure haben wir die Stellung (1 2 3 5) aufgestellt, die Isopyromellithsäure muss ferner (1 2 3 4) sein \*), da (1 2 3) aus ihr entsteht und dies unmöglich wäre, wenn sie die noch übrige Anordnung (1 2 4 5) hätte. Diese letztere bliebe für die Pyromellithsäure übrig, die dadurch sich als doppelte Phtalsäure (1 2) charakterisierte, was mit dem Verhalten derselben auch vollständig übereinstimmt.

In der fetten Gruppe ist übrigens eine Erscheinung bekannt, welche mit dem Verhalten der Hemimellithsäure übereinstimmt. Die Malonsäure und die Isobernsteinsäure zersetzen sich ebenfalls beim Erhitzen unter Bildung von Kohlensäure, Essig- und Propionsäure. Beide enthalten 2 Carboxyle an einem Koblenstoff, während die Bernsteinsäure 2 Carboxyle mit 2 benachbarten Kohlenstoffen verbunden hat, die beim Erhitzen ein Anhydrid geben. Man könnte dies so zusammenfassen: „In der fetten Gruppe sind die Säuren in der Hitze beständig, welche 2 Carboxyle an zwei benachbarten oder noch entfernteren Kohlenstoffatomen enthalten, unbeständig aber die, welche 2 Carboxyle an einem Kohlenstoff enthalten. In der aromatischen Gruppe sind alle Formen beständig mit Ausnahme derjenigen, wo 3 Carboxyle an drei benachbarten Kohlenstoffatomen liegen.“ Unter welchen Umständen Anhydridbildung erfolgt, ist eine Frage, die sich hieran anschliesst, und die ich noch weiter verfolgen will.

Für die drei Reihen der Substitutionsprodukte des Benzols durch 2 Elemente hat man die Namen Ortho-, Meta- und Para- eingeführt, und diese Reihen entsprechen wahrscheinlich den Stellungen (12) (13)

\*) In dieser beständigen Säure ist allerdings auch die Gruppe (1 2 3) enthalten, vielleicht wirkt aber die Nähe des in 4 befindlichen Carboxyls so, dass sie doch beständig ist, indem 1 2 und 3 4 Anhydrid bilden. Es ist dies der schwache Punkt der Theorie, da man von der Mellithsäure dasselbe sagen könnte.

(14). Wenn man diese Bezeichnung auf die Substitutionen durch 3 Elemente ausdehnen will, so kann man von dem Grundsätze ausgehen, die gedrängteste Stellung (1 2 3) mit Ortho, die weitere (1 2 4) mit Meta und die lockerste (1 3 5) mit Para zu bezeichnen. Verfährt man bei den vierfachen Substitutionen ebenso mit den unersetzt bleibenden Wasserstoffen, so hat man für (1 2 3 4) den Namen Ortho, für (1 2 3 5) den Namen Meta und für (1 2 4 5) den Namen Para. Danach bekommt man folgende Uebersicht für alle Säuren, die aus Benzol und Kohlensäure entstehen:

	Orthoreihe.	Metareihe.	Parareihe.
$C_6(CO_2H)_6$	1 2 3 4 5 6 Benzolhexacar- bonsäure  Mellithsäure		
$C_6H(CO_2H)_5$	1 2 3 4 5 Benzolpentacar- bonsäure unbekannt		
$C_6H_2(CO_2H)_4$	1 2 3 4 Benzolorthotetra- carbonsäure  Isopyromelliths.	1 2 3 5 Benzolmetatetra- carbonsäure unbekannt	1 2 4 5 Benzolparatetra- carbonsäure  Pyromellithsäure
$C_6H_3(CO_2H)_3$	1 2 3 Benzolorthotri- carbonsäure  Hemimellithsäure	1 2 4 Benzolmetatri- carbonsäure  Trimellithsäure	1 3 5 Benzolparatri- carbonsäure  Trimesinsäure
$C_6H_4(CO_2H)_2$	1 2 Benzolorthodi- carbonsäure  Phtalsäure	1 3 Benzolmetadi- carbonsäure  Isophtalsäure	1 4 Benzolparadicar- bonsäure  Terephthalsäure
$C_6H_5CO_2H$	1 Benzolcarbons. Benzoesäure		

Die obige Auseinandersetzung macht nur den Anspruch als ein vorläufiger Versuch zu gelten. Ich bin bemüht weiteres Material für die Diskussion der relativen Stellung der Carboxyle zu sammeln.

## 37. A. Baeyer: Ueber die Reduction organischer Säuren.

Die Reduction organischer Säuren zu Aldehyden und Alkoholen ist eine Aufgabe, welche bisher nur in einzelnen Fällen und meist nur unvollkommen gelöst war.

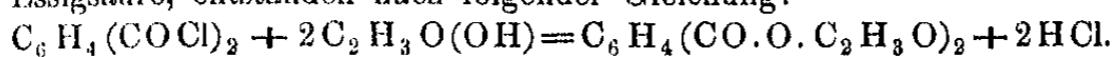
Der Widerstand, welchen die Säuren der Reduction entgegen setzen, ist ein sehr verschiedener, so zeichnet sich z. B. die Benzoësäure aus, durch die Leichtigkeit mit der sie auf verschiedenen Wegen in Bittermandelöl übergeführt werden kann. Die Phtalsäure ist von Kolbe und Wischin durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das Chlorid reducirt worden, und die Säuren der fetten Reihe von Linnemann durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Anhydride. Diese letztere Methode scheint nicht sehr zweckmäßig zu sein, da ein Theil der Säure ganz verändert werden muss, um den Wasserstoff für den andern Theil zu liefern, und in der That erscheint die Ausbeute nach Linnemann's Angaben auch schlecht zu sein.

Ich habe bei den folgenden Versuchen die Chloride zum Ausgangspunkt gewählt und gesucht, ihnen Wasserstoff im statu nascendi zuzuführen, ohne dass sie dabei von einem der Wasserstoff liefernden Körper, angegriffen werden können. Es wurde dies durch Anwendung einer trocknen organischen Säure und eines Metalls erreicht.

Baldriansäurechlorid wirkt in der Kälte nicht auf trockne Oxalsäure und auch nicht auf Natriumamalgam ein, trägt man aber breiartiges 2 prozentiges Natriumamalgam in ein Gemenge des Chlorides mit Oxalsäure ein, so tritt eine Reaction ein, die mit gelinder Erwärmung verbunden ist. Man fügt allmälig neues Amalgam unter tüchtigem Umrühen hinzu bis die Masse sich in ein beinahe trocknes Pulver verwandelt hat und nicht mehr nach dem Chloride riecht. Die Erwärmung muss dabei sorgfältig vermieden werden. Nach Wasserzusatz und Neutralisation mit kohlensaurem Natron geht ein Oel über, das Baldrianaldehyd, Amylalkohol, baldriansauren Amyläther und ein eigenthümlich riechendes höher siedendes Oel enthält. Die Produkte sind also wesentlich dieselben wie bei der Oxydation des Fuselöls. Diese Methode lässt sich voraussichtlich auch auf die homologen Säuren anwenden. Bei der Bernsteinsäure ist sie dagegen nicht anwendbar, weil die Masse sich zu sehr erhitzt. Nimmt man in diesem Falle ein Gemenge von Succinylchlorid und Bernsteinsäure, so verläuft die Reaction ohne zu grofse Erwärmung, ich habe den Vorgang aber nicht weiter verfolgt.

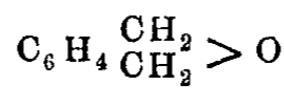
Das Chlorid der Phtalsäure konnte von Kolbe und Wischin durch Zink und Salzsäure reducirt werden, weil es mit Wasser sich nur langsam zersetzt, und weil es flüssig ist. Es lag mir daran eine Methode ausfindig zu machen, die auch auf feste Chloride anwendbar ist, und die zugleich den Einfluss der Wärme und des Wassers ausschließt.

Eisessig löst das Phtalsäurechlorid wie alle Chloride, die ich untersucht habe. In der Kälte tritt keine Einwirkung ein, erwärmt man aber, so bildet sich unter reichlicher Salzsäureentwicklung ein schön krystallisirender Körper, der durch Wasser zersetzt wird und nichts anderes sein kann, als das gemischte Anhydrid der Phtal- und der Essigsäure, entstanden nach folgender Gleichung:

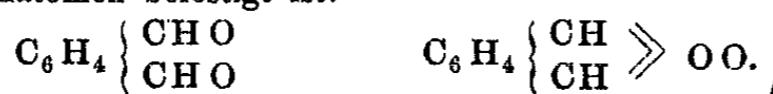


Natriumamalgam wirkt unter beträchtlicher Erwärmung auf Eisessig ein und verdickt sehr bald die Masse durch Ausscheidung von essigsaurem Natron, Aluminium, Zink und Eisen wirken in der Kälte gar nicht, Magnesium löst sich dagegen leicht, und, wenn man von außen für Abkühlung sorgt, ohne Erwärmung auf, und das gebildete essigsaure Magnesium bleibt zum größten Theil in der Essigsäure gelöst.

Nach diesen Beobachtungen wurde Phtalsäurechlorid in der etwa 20fachen Menge Eisessig gelöst, und allmälig die Hälfte des Gewichts Magnesium eingetragen, indem immer Sorge getragen wurde, dass ein Theil der Essigsäure krystallisiert blieb. Nach Neutralisation und Schütteln mit Aether wurde eine beträchtliche Menge eines wenig gefärbten Oeles erhalten, das nach einiger Zeit großenteils krystallisch erstarrte. Es enthielt eine geringe Menge eines mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oeles, das nach Weichselholz roch, und annähernd die Zusammensetzung eines Anhydrids des Phtalalkohols



zeigte. Das Hauptprodukt war der Aldehyd der Phtalsäure mit den Eigenschaften und der Zusammensetzung, die Kolbe und Wischin angeben. Es ist mit Wasserdämpfen bei 180° leicht flüchtig, und zeigt eine merkwürdige Beständigkeit, die vielleicht daher röhrt, dass der Sauerstoff wie bei den Polymeren der einfachen Aldehyde sich so umgelagert hat, dass ein jedes Sauerstoffatom zugleich an zwei Kohlenstoffatomen befestigt ist:



### 38. N. Lubavin: Beiträge zur Geschichte des Pyrrols.

(Mitgetheilt von Hrn. A. Baeyer.)

Pyrrol, welches bekanntlich bei der trockenen Destillation von schleimsaurem Ammoniak, Knochen, Steinkohlen u. s. w. entsteht, war bis jetzt verhältnismäsig sehr wenig untersucht. Man wusste blos, dass seine Zusammensetzung  $C_4H_5N$  ist, dass es keine Salze giebt,

durch schmelzendes Kalihydrat nicht zersetzt wird, durch Behandeln mit Säuren in ein kondensirtes Produkt, sogenanntes Pyrrolrotth übergebt und einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth färbt.

Vor zwei Jahren hat Goldschmidt \*) gefunden, daß Pyrrol sich bei Oxydation mit feuchtem Silberoxyd in einen krystallinischen Körper verwandelt, der mit sauren Eigenschaften begabt ist. Er hat aber immer sehr wenig von dieser Substanz bekommen, und die Untersuchung nicht weiter fortgesetzt.

Nach dem Vorschlage von Prof. Baeyer habe ich das Studium von Pyrrol übernommen. Zuerst beschäftigte ich mich mit der Wiederholung der Versuche von Goldschmidt. Obgleich ich mit grösseren Quantitäten von Pyrrol gearbeitet habe, so gelang es mir doch ebensowenig wie dem genannten Chemiker ein einfaches Oxydationsprodukt daraus zu bekommen. Wenn man etwa 2 Moleküle Silberoxyd auf 1 Molekül Pyrrol zuerst in der Kälte und nachher im Wasserbade einwirken lässt und dann filtrirt, so bekommt man eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die stark nach Pyrrol riecht, und bei der Destillation viel unverändertes Pyrrol mit Wasserdämpfen übergehen lässt. Die Flüssigkeit, die nach dem Verjagen des überschüssigen Pyrrols zurückbleibt, giebt mit ammoniakalischem essigsauren Blei einen weissen körnigen Niederschlag. Neutrales essigsaurer Blei bewirkt keine Fällung. Wenn der Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und die abfiltrirte Lösung eingedampft wird, so bekommt man einen krystallinischen gelblich gefärbten Rückstand, der sauer reagirt und sich in Wasser löst. Die Menge von diesem Produkt war aber sehr klein. Wahrscheinlich geht die Oxydation des Pyrrols beim Behandeln mit Silberoxyd gleich weiter. Ich habe mich nämlich überzeugt, daß der entstandene krystallinische Körper Silberoxyd fast ebenso leicht reducirt, wie Pyrrol selbst.

Ich suchte verschiedene andere Reactionen mit Pyrrol auszuführen, aber mit sehr wenig Erfolg: gegen Reagentien verhält sich Pyrrol größtentheils indifferent, oder verwandelt sich in Pyrrolrotth. Zuletzt versuchte ich alkalische Metalle auf Pyrrol einwirken zu lassen. Natrium reagirt in der Kälte auf Pyrrol gar nicht, und beim Erhitzen tritt auch hier eine schwache Gasentwicklung ein. Kalium reagirt dagegen sehr stark darauf und löst sich unter starker Gasentwicklung und Erwärmung zu einer dicken fast farblosen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Diese Verbindung ist vermutlich Pyrrolkalium von der Zusammensetzung  $C_4H_4KN$ , da sie mit Wasser wieder unverändertes Pyrrol giebt und mit Jodäthyl ein entsprechendes Aethylpyrrol.

\*) Zeitschrift für Chemie 1867, S. 280.

Man bringt zur Darstellung dieser Verbindung in eine Retorte mit aufsteigendem Kühler ein Gemisch von Pyrrol mit der 5—7fachen Menge Jodäthyl, trägt dann ein Atomgewicht Kalium auf ein Molekül Pyrrol in kleinen Stücken ein und leitet die Reaction durch gelindes Erwärmen ein. Das Kalium schmilzt, löst sich rasch unter starker Gasentwickelung auf; viel Jodkalium scheidet sich ab und die Mischung erhitzt sich von selbst, so dass eine Erhitzung von außen nicht mehr nötig ist. Nachdem alles Kalium verschwunden ist, entfernt man das überschüssige Jodäthyl durch Destillation im Wasserbade und nachher destillirt man im Oelbade. Man bekommt so eine gelblich gefärbte, terpentinartig riechende Flüssigkeit, aus der man das Aethylpyrrol durch fractionirte Destillation erhält. Vollkommen gelingt es aber nicht, bei der nicht bedeutenden Menge von Substanz die ich hatte. Die Flüssigkeit hält viel unverändertes Pyrrol, Jodäthyl, vielleicht auch höhere Substitute von Pyrrol. Außerdem verharzt sich die Substanz sehr leicht, so dass bei jeder Destillation ein großer Theil davon als braunschwarzes Harz zurückbleibt. Das, was zwischen 155—175° übergeht, hat aber ziemlich nahe die Zusammensetzung von Aethylpyrrol.

Gefunden:

Kohlenstoff . . .	74,3; 74,1	—
Wasserstoff . . .	9,4; 9,6	—
Stickstoff . . .	—	— 14,09.
Berechnet für $C_4H_4(C_2H_5)N$ ;		für $C_4H_5N$
Kohlenstoff . . .	75,8	71,6
Wasserstoff . . .	9,5	7,5
Stickstoff . . .	14,7	20,9.

Aethylpyrrol ist eine farblose Flüssigkeit, die aber sehr bald gelb und roth wird, hat einen besonderen, terpentinartigen Geruch, ganz verschieden von dem ätherartigen Geruche des Pyrrols. Sie löst sich nicht merklich im Wasser auf und schwimmt darauf als ein Oel. Beim Stehen an der Luft und beim Erhitzen verharzt sie sich. In Salzsäure löst sie sich auf mit dunkelrother Farbe, unter starker Entwicklung von weissen Dämpfen. Beim Kochen dieser Lösung wird sie blos dunkler, scheidet aber keine feste Substanz aus; also ein ganz anderes Verhalten wie beim Pyrrol, das beim Erhitzen mit Salzsäure unter Bildung von Pyrrolroth ganz fest wird. Kalilauge fällt aus der gekochten Salzsäurelösung von Aethylpyrrol einen amorphen Körper aus. Die Dämpfe des Aethylpyrrols färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn in derselben Weise roth wie dies Pyrrol thut.

Die Frage, ob der Wasserstoff, welcher durch Kalium ersetzt wird, mit dem Stickstoff oder dem Kohlenstoff verbunden ist, lässt

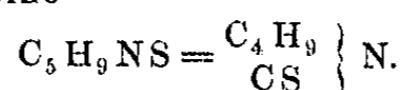
sich vorläufig nicht entscheiden, da es nicht unmöglich ist, daß das Kalium ebenso in den Kohlenwasserstoff des Pyrrols eintritt, wie das Natrium in das Methyl des Essigäthers.

**39. A. W. Hofmann: Ueber das Löffelkraut-Oel.**

(Vorläufige Mittheilung.)

Bei einer Untersuchung des ätherischen Oeles der *Cochlearia officinalis*, hat es sich ergeben, daß dieser Körper von dem Senföl, mit dem man ihn mehrfach verwechselt hat, wesentlich verschieden ist. Der Siedepunkt liegt zwischen 159—160°, der des Senföls *par excellence* bekanntlich bei 147°. Mit Ammoniak liefert das Oel eine prachtvoll krystallisirende Substanz (Thiosinnamin des Löffelkrautöls), welche bei 135° schmilzt.

Nach den mit dem Löffelkrautöl selbst, sowie der krystallisierten Ammoniakverbindung angestellten Analysen, ist dieser Körper das Senföl der Butylreihe



Als Butylamin (aus Gährungsbutylalkohol dargestellt) mit Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid behandelt wurde, entstand ein Senföl von derselben Zusammensetzung aus nahezu gleichem Siedepunkt. Schon der Geruch zeigte indessen, daß hier ein isomerer Körper vorlag, eine Thatsache, die auch noch weiter durch die Beobachtung bestätigt ward, daß die aus diesem Senföle dargestellte Ammoniakverbindung einen schon bei sehr niedriger Temperatur liegenden Schmelzpunkt (90°) besitzt.

Der Verf. behält sich vor, diese Versuche über das Löffelkrautöl weiter auszuführen.

Auch die Brunnenkresse enthält ein Senföl, dessen Natur indessen bis jetzt nicht ermittelt ist. Nach einigen vorläufigen Versuchen scheint es ein sehr hochgelegenes zu sein.

**Correspondenzen.**

**40. Ch. Friedel, aus Paris am 8. März.**

Da ich die nöthigen Angaben über einige der „Académie des sciences“ am 1. März vorgelegte Mittheilungen nicht früher bekommen konnte, ist mein Brief bis heute verzögert worden.

Zunächst liegt eine Reihe von Zahlen vor, die Hr. H. Deville bei Analysen von Mineral-Oelen verschiedenen Ursprungs erhalten hat, wobei zugleich die Dampfdichten bei verschiedenen Temperaturen und die Verluste bei zunehmender Hitze bestimmt wurden.

Deville macht namentlich auf den hohen Ausdehnungs-Coefficienten der Oele und auf die Unglücke aufmerksam, die eintreten können, wenn die Gefäße zu voll sind, weil die Ausdehnung der Oele sie zersprengt.

Hr. Peligot kam bei Gelegenheit einer Arbeit des Hrn. Veltin über den Werth des Kochsalzes für die Landwirthschaft auf seine eigenen Untersuchungen zurück, durch welche nachgewiesen wurde, dass die Pflanzen überhaupt kein Natron aufnehmen und dass daher die Rolle des Chlornatriums als Dünger nicht als allgemein angesehen werden kann.

Er bespricht die Versuche des Hrn. Veltin, durch welche dieser Chemiker gezeigt zu haben glaubt, dass die Gegenwart von Kochsalz die Salpeterbildung aus stickstoffhaltigen Substanzen begünstigt: die Resultate des Hrn. Veltin, sagt Peligot, sind die Folge der Anwendung von Zink-Gefäßen, welche an der Reaction Theil nehmen, indem sie das Kochsalz zersetzen und die Flüssigkeit alkalisch machen.

Bei eigenen Versuchen von Hrn. Peligot, die in irdenen Gefäßen ausgeführt wurden, ist das Kochsalz der Vegetation und Nitrirung vielmehr hinderlich gewesen, statt sie zu begünstigen.

Schliesslich führt Hr. Peligot noch einige neuere Versuche von Paul de Gasparin an, der bei Untersuchung ertragfähiger Erdarten viele gefunden hat, welche gar kein Natron enthalten. Die Analysen sind in der Weise gemacht, dass Magnesia, Kali und Natron in Sulfate verwandelt, dann Schwefelsäure und Magnesia durch Baryt gefällt wurden; die Magnesia wurde von Neuem in Sulfat übergeführt und das Kali mit Platinchlorid bestimmt.

Hr. Bertrand brachte zwei Abhandlungen von Berthelot vor, deren eine den Einfluss des Drucks auf chemische Reactionen behandelt.

Nach seinen Beobachtungen glaubt Berthelot nicht, dass die Entwicklung von Wasserstoff bei Einwirkung einer Säure auf ein Metall durch Druck aufgehoben werden könne. Gegen die Angaben von Hrn. Cailletet lässt sich anführen, dass, wenn man Zink mit einer Säure in ein dickes Rohr einschliesst in solchem Verhältnis, dass der entwickelte Wasserstoff nur einen Druck von weniger als 230 Atmosphären ausüben kann (unter Berücksichtigung des freibleibenden Theils der Röhre), die Einwirkung allerdings aufzuhören scheint, dass aber die Röhre nach einigen Stunden unter heftiger Explosion platzt. Die angewandte Röhre konnte einem Druck von 180 Atmosphären

widerstehen. Hr. Berthelot meint, der Druck komme nur bei den Reactionen in Betracht, die durch entgegengesetzte begrenzt werden und bei Reactionen gasförmiger Körper (dans le cas de systèmes gazeux).

In seiner zweiten Mittheilung zeigt Hr. Berthelot an, dass er durch Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure eine Acetylen-schwefelsäure erhalten habe, welche von der durch Einwirkung von gewöhnlicher Schwefelsäure entstehenden Acetylen-schwefelsäure verschieden ist. Die letztere wird durch Wasser in Acetylen-Alcohol und Schwefelsäure zersetzt, während die erstere der Einwirkung von siedendem Wasser widersteht: beim Schmelzen des Kalisalzes derselben mit Kali erhält man beträchtliche Mengen von Phenol.

Hr. Bussy übergab im Namen des Hrn. Personne eine Notiz über Anwendung von Terpentinöl als Gegengift bei Phosphorvergiftungen. Versuche, die an Hunden gemacht wurden, sowohl unmittelbar nach Einnahme des Giftes, als auch eine Stunde nachher, haben gute Resultate gegeben. Personne glaubt, dass die tödtliche Wirkung des Phosphors auf einer Störung der Blutbildung beruhe und dass das Terpentinöl, welches das Leuchten des Phosphors im Dunkeln verhindert, auch dessen langsame Oxydation im Blute aufhebe und so die toxische Wirkung unterdrücke.

Hr. Dubrunfaut macht auf die Anwesenheit von Glucose in den meisten rohen und raffinirten Zuckersorten des Handels aufmerksam: der Gehalt an Glucose wechselt zwischen 2 und 12 Tausendstel.

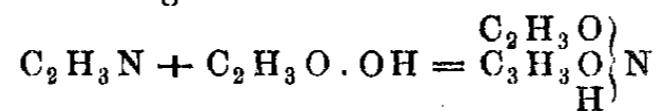
In der Sitzung der „société chimique“ vom 5. März sprach Hr. Würtz, nachdem er die Resultate bezüglich der fluorescirenden Base, von denen ich schon neulich schrieb, mitgetheilt hatte, über ein Butylen, welches durch Einwirkung von Zinkäthyl auf gebromtes Aethylen entsteht. Hr. Chapman hat diese Reaction angegeben, aber unter Bedingungen, die sie unmöglich machen. Die beiden Körper wirken erst bei  $100^{\circ}$  auf einander ein und auch so noch sehr langsam. Das Product der Einwirkung bildet mit Brom ein Bromid, welches von dem gewöhnlichen Butylenbromid sowie auch von dem Bromid des Methyl-Allyls verschieden ist: es siedet constant bei  $166^{\circ}$ . Durch Natrium kann man daraus ein Butylen regeneriren, welches bei  $-5^{\circ}$  siedet und wieder ein Bromid von denselben Siedepunkt liefert. Mit Jodwasserstoff bildet es ein Jodür, das bei  $121^{\circ}$  siedet, also sehr nahe dem Siedepunkt des Butyljodürs ( $123^{\circ}$ ). Das neue Jodür unterscheidet sich aber von dem letzteren dadurch, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Silber-Acetat einwirkt: das so gebildete Acetat siedet bei  $108^{\circ}$  und liefert ohne Zweifel einen Alcohol, dessen Vergleichung mit dem Butylalcohol und dem Butylenhydrat von Interesse sein wird.

Hr. Lauth theilt ein einfaches Verfahren mit, die Gegenwart von Alcohol im Holzgeist, welcher jetzt häufig damit verfälscht ist, sowie er früher selbst dazu benutzt wurde, den ersteren zu verschlechtern, nachzuweisen: es ist von Wichtigkeit, reinen Holzgeist für die Darstellung des Methyl-Anilins zu haben.

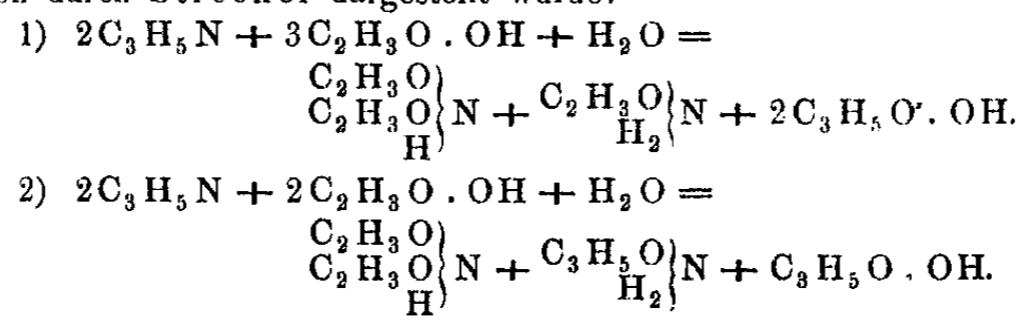
Lauth hat zuerst Oxydationsmittel versucht; doch ohne guten Erfolg. Reiner Methylalcohol liefert eine Flüssigkeit, die die Eigenschaften der Aldehyde hat und ohne Zweifel den Methylaldehyd von Hofmann enthält. Viel befriedigendere Resultate wurden durch Behandlung der zu prüfenden Flüssigkeiten mit 4 Thl. Schwefelsäure — wie zur Darstellung von Aethylen — erhalten. Der reine Holzgeist gibt keine Spur durch Brom absorbiren Gases; sobald er aber  $\frac{1}{10}$  Alcohol enthält, kann man die Absorption constatiren. Natürlich muß das Gas durch Waschen mit Wasser und Kalilauge gereinigt werden.

Hr. Gautier giebt ein anderes, aber weniger praktisches Verfahren an, dessen er sich bedient hat. Wenn man ein Gemenge von Jodäthyl und Jodmethyl mit Cyansilber auf  $100^{\circ}$  erhitzt, so wirkt nur das Jodmethyl ein, während Jodäthyl unverändert bleibt.

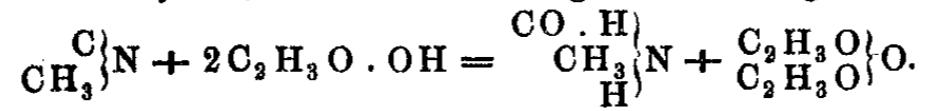
Hr. Gautier hat vor einiger Zeit die Einwirkung der Nitrile auf Essigsäure kennen gelehrt: aus Acetonitril entsteht Diacetamid:



und aus Propionitril Diamide einwertiger Radicale, von denen eins schon durch Strecke dargestellt wurde:



Derselbe Chemiker hat gefunden, daß die Carbylamine sich anders verhalten. Wenn man Essigsäurehydrat mit Methylcarbylamin erhitzt, so tritt Reaction ein, aber das Gemenge verharzt, wenn man destilliren will. Bei Destillation im Vacuum lassen sich zwei Producte gewinnen, die dann unter gewöhnlichem Drucke destillirbar sind: das eine davon siedet bei  $185^{\circ}$  und ist Methylformamid, welches mit Kali Methylamin und ameisensaures Kalium liefert; das andere Essigsäure-Anhydrid, welches sich in folgender Weise gebildet hat:



Aethylcarbylamin verhält sich ebenso.

Hr. Friedel lenkt die Aufmerksamkeit der Gesellschaft auf das von Butlerow entdeckte Hexamethylenamin: er zeigt, dass, wenn man die von Butlerow gegebene Formel halbiert, zwischen dieser Base und dem Methylaldehyd von Hofmann dieselbe Beziehung hervortritt, wie z. B. zwischen Hydrobenzamid und Benzoylwasserstoff, Acetonin und Aceton.

## Mittheilungen.

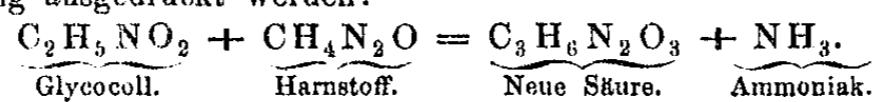
### 41. Peter Griebs: Ueber die Einwirkung des Harnstoffs auf Glycocoll.

In meiner letzten Mittheilung habe ich auf mehrere neue Säuren aufmerksam gemacht, welche durch Einwirkung aromatischer Amidosäuren auf schmelzenden Harnstoff entstehen. Ich habe mich seitdem überzeugt, dass wenn man die Amidosäuren der Fettsäurerreihe in derselben Weise auf Harnstoff einwirken lässt, ganz ähnliche neue Säuren gebildet werden. Ueber eine dieser Säuren, nämlich über die vom Glycocoll sich ableitende, möchte ich mir erlauben hier einige kurze Angaben zu machen.

Um diese Säure aus der beim Zusammenschmelzen von Glycocoll und Harnstoff erhaltenen Masse abzuscheiden, habe ich folgendes Verfahren am zweckmässigsten gefunden. Die Schmelze wird in viel überschüssigem Barytwasser gelöst und dann so lange gekocht, bis nur noch wenig Ammoniak entweicht und fast aller überschüssig angewandte Harnstoff zerstört ist. Darauf wird sämmtlicher Baryt mit kohlensaurem Ammoniak ausgefüllt und dann die vom kohlensauren Barium abfiltrirte Flüssigkeit ziemlich weit eingedampft. Versetzt man nun die letztere mit salpetersaurem Silber, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher das Silbersalz der gesuchten neuen Säure darstellt. Nach einigem Stehen trennt man dieses Salz von der Mutterlauge, wäscht es einmal mit kaltem Wasser — in welchem es nur wenig löslich ist — und reinigt es dann weiter, indem man es einmal aus kochendem Wasser umkristallisiert, wobei man jedesmal die sich zuerst ausscheidenden Krystalle, die möglicherweise cyanursaures Silber beigemengt enthalten können, entfernt. Man erhält es so in mikroskopischen, silberweissen, länglichen oder rundlichen Blättchen, die bei der Analyse Zahlen geben, die genau mit der Formel  $C_3H_6AgN_2O_3$  übereinstimmen.

Um aus diesem Silbersalz die freie Säure darzustellen, behandelt man dasselbe, in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff. Nach beendigter Zersetzung wird reines Schwefelsilber abfiltrirt, die Flüssigkeit

bis beinahe zur Syrupconsistenz eingedampft und dann ungefähr 12 Stunden sich selbst überlassen, während welcher Zeit sie zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Diese letztere wird dann mit einigen Tropfen Wasser gewaschen und nach dem Pressen zwischen Fließpapier noch einigemal aus heißem Wasser umkrystallisiert. So dargestellt erhält man die neue Säure in weißen Tafeln oder Prismen, die von Wasser und Alcohol in der Kälte ziemlich schwer, in der Siedhitze aber sehr leicht gelöst werden. In Aether ist die Säure nur spurenweise löslich. Ihr Geschmack ist sauer. Gegen 160° schmilzt sie unter Zersetzung. Ihre Bildung kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Burton on Trent, 12. März 1869.

42. A. Vogel: Ueber den Wassergehalt des Steinkohlenleuchtgases.

Eine grösere Menge von Steinkohlenleuchtgas wurde, um dessen Wassergehalt zu bestimmen, durch ein gewogenes Chlorcalciumrohr im langsamem Strome geleitet. Mehrfache Versuche, welche während der Monate Februar und März dieses Jahres an verschiedenen Tagen und Tageszeiten vorgenommen worden sind, haben den Wassergehalt des Münchner Leuchtgases zu 0,06 0,11 Grm. per Cubikfuß Gas für jene Versuchszeit ergeben. Selbstverständlich kann die hier gefundene Menge je nach den Umständen eine noch mehr wechselnde sein. Leitet man Leuchtgas durch eine Kältemischung, so überzieht sich alsbald die innere Wandung des Glasrohres mit einer dichten Eiskruste. Das aus dem Schmelzen dieser Eisstücke resultirende Wasser hat starken Geruch nach Leuchtgas, reagirt neutral und zeigt nach Zusatz von kaustischem Kali durch Anwendung des Nefslerschen Reagens einen deutlichen Ammoniakgehalt; minder deutlich, aber doch unverkennbar ergiebt sich mit Schönbein's präparirtem Guajacpapier die bekannte Reaction auf Cyan. Mit Indigocarmine und Schwefelsäure behandelt tritt Entfärbung des Indigos ein, wobei sich Geruch nach Nitrobenzol entwickelt. Es scheint somit das Ammoniak als salpetersaures Ammoniak vorhanden zu sein und wir haben hier ein Beispiel von Salpetersäurebildung bei der Destillation von Steinkohlen.

München, am 13. März 1869.

## Nekrolog.

**Johann Joseph von Scherer,**  
Professor der Chemie.

Seit wenigen Tagen deckt künle Erde die sterblichen Ueberreste eines Mannes, dem sein Vaterland Bayern und weit über dessen Grenzen hinaus, die deutsche Naturwissenschaft ein rühmendes Andenken schulden: Johann Joseph von Scherer, ordentl. Professor der Chemie und Hygiene an der medicinischen Facultät der Hochschule Würzburg. Möge es einem vieljährigen Freunde und Collegen des Dahingeschiedenen gestattet sein, in diesen für die weitesten Kreise bestimmten Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft, einige Worte der Erinnerung für ihn niederzulegen.

Johann Joseph Scherer wurde am 14. März 1814 in Aschaffenburg geboren, wo sein Vater Lehrer an einer katholischen deutschen Schule war. Er absolvierte als einer der ausgezeichnetsten Schüler das Gymnasium und Lyceum seiner Vaterstadt und widmete sich in Würzburg dem Studium der Medicin. Hier lag er neben rein medicinischen Studien mit großer Vorliebe den Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie und Mineralogie ob. Im Jahre 1836 promovirte er als Doctor der Medicin und practicirte hierauf zwei Jahre lang als praktischer Arzt in Würzburg und als Badearzt im Badeorte Wipfeld (Unterfranken). Seine stets gehegte Neigung und Vorliebe für die Chemie veranlaßten Scherer im Jahre 1838 nach München zu gehen und drei Semester lang unter v. Fuchs, v. Kobell und Vogel ausschließlich der Chemie zu leben. Von Ostern 1840 bis September 1841 arbeitete Scherer im Liebig'schen Laboratorium in Gießen. Hier wurde er bald ein Lieblingsschüler Liebig's und einer seiner jugendkräftigsten Mitarbeiter. Die dort ausgeführten Untersuchungen verschafften dem jungen Forscher bald einen Namen. Nach dem Wortlaut eines von Liebig im Jahre 1841 ausgestellten Gutachtens über Scherer's Bedeutung „sind diese Untersuchungen in ihren Resultaten für die Chemie und Physiologie von grösster Wichtigkeit, insofern sie eine feste Grundlage abgeben für die Verwandlung der Nahrungsmittel in Blut, und für den Uebergang der Bestandtheile des Blutes in Bestandtheile der Organe. Nur ein entschiedenes Talent für chemische Untersuchungen, eine reine Liebe zur Wissenschaft und ein ernster fester Wille, der sich durch zahlreiche Schwierigkeiten

nicht entmuthigen liefs, machte die Durchführung dieser grossen Arbeit möglich.“

Scherer's Wunsch, Lehrer der Chemie an der Würzburger Hochschule zu werden, traf anfänglich auf Schwierigkeit mancherlei Art, und erst, nachdem ihm im Auftrage der großherzoglich hessischen Regierung durch Professor v. Liebig die neu zu creirende Professor der physiologischen Chemie an der Universität Gießen angetragen worden war, gelang es Scherer in der Würzburger medicinischen Facultät eine außerordentliche Professor zu erhalten. In rastloser Thätigkeit setzte er seine Arbeiten auf dem Gebiete der physiologischen Chemie fort, und gelangte dabei zu Resultaten, die seinen Namen denen der Bahnbrecher auf dem Gebiete der Naturforschung beigesellten. Nachdem Scherer im Jahre 1846 einen Ruf nach Dorpat abgelehnt, wurde er durch königl. Decret vom 8. Juni 1847 ordentlicher Professor der organischen Chemie in der medicinischen Facultät zu Würzburg, welcher er 22 Jahre lang bis zu seinem Tode als eines ihrer beliebtesten und hervorragendsten Mitglieder angehörte.

Seine zahlreichen Abhandlungen über Objecte der pathologischen und physiologischen Chemie, welchen sich in späterer Zeit verschiedene Aufsätze über titriranalytische Methoden und Mineralwasseranalysen, z. B. das Wasser von Brücknau und von Kissingen, anschlossen, sind niedergelegt in Simon's Beiträgen zur physiologischen und pathologischen Chemie, Haeser's Archiv, Henle und Pfeuffer's Zeitschrift, Köllicker's Zeitschrift, den Verhandlungen der physicalisch-medicinischen Gesellschaft in Würzburg und in dem von ihm gemeinschaftlich mit R. Virchow und Eisenmann redigirten Canstatt'schen Jahresberichte über die Fortschritte der Medicin in allen Ländern. Das 1859 von ihm herausgegebene Lehrbuch der Chemie mit besonderer Berücksichtigung der ärztlichen und pharmaceutischen Bedürfnisse, nahm unter den vielen vorhandenen Werken ähnlicher Tendenz einen ehrenvollen Rang ein.

Im Jahre 1864 ward er durch die Würde eines Hofrathes ausgezeichnet. Im Jahre 1866 erhielt er von seinem Könige den mit dem persönlichen Adel verbundenen bayerischen Kronen-Orden, und auch andere Fürsten haben dem verdienstvollen Manne ihre Anerkennung erwiesen. Viele Akademien und gelehrte Gesellschaften nahmen ihn unter ihre Mitglieder auf. Das Amt des Rector Magnificus an der Universität hat er wiederholt mit Umsicht und Erfolg versehen.

Seit einigen Jahren schon leidend, unterzog er sich dennoch seinen Berufspflichten mit gewohnter strenger Pünktlichkeit. Die Bit-ten seiner Familie und seiner Freunde, im Süden Erholung und Genesung von seinem Brustleiden zu suchen, blieben fruchtlos. Nach wie vor arbeitete er in seinem Amte, selbst als die Kräfte dem festen Willen und der Energie des Verewigten kaum noch zu folgen ver-

mochten. Am 12. Februar d. J. hielt Scherer seine letzte Vorlesung, am 17. des nämlichen Monats ging er ein zur ewigen Ruhe. Fürwahr: „*Dulce et decorum est, in officiis mori.*“

Am 19. Februar wurden Scherer's irdische Reste zu Grabe gebracht. Brennende Fackeln warfen feierlichen Lichtschein auf den letzten Weg des Forschers. Seine Collegen und Hunderte von Studirenden folgten unter den ergreifenden Klängen der Trauermusik. Auf dem Friedhofe der alten Bischofsstadt am Maine an der Seite so vieler Männer, auf welche die deutsche Wissenschaft stolz sein darf, ward Joseph von Scherer in die Gruft gesenkt. Ehre seinem Andenken!

Würzburg, den 28. Februar 1869.

Dr. R. Wagner.

---

Nächste Sitzung: am 22. März.

---

## Sitzung vom 22. März.

---

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Auf Anfrage des Präsidenten wird das Protocoll der vorigen Sitzung genehmigt.

Es werden darauf gewählt:

- 1) als einheimisches Mitglied  
Hrn. C. Reimer, stud., Berlin.
- 2) zu auswärtigen Mitgliedern

die Herren:

Ch. Antoine, élève de l'école des mines, Paris,  
Th. Marsson, Dr. phil., Greifswald,  
A. Viefhaus, Techniker, Elberfeld.

Der Präsident erwähnt, dass die Gesellschaft das Vergnügen habe, die auswärtigen Mitglieder, Hrn. Staatsrath v. Fritzsche aus St. Petersburg und Hrn. Director Hasenclever sen. aus Aachen, in ihrer Mitte zu sehen. Er begrüßt ferner Hrn. Professor Kekulé aus Bonn, welcher der Sitzung noch als Guest beiwohne, dessen Name aber bereits in der heutigen Anmeldeliste für die Wahl zum Mitglied verzeichnet sei.

Zur Berathung eines von Hrn. Oppenheim und Genossen eingegangenen Antrags auf Abänderung des die Wahl von Ehrenmitgliedern betreffenden Paragraphen der Statuten wird beschlossen, eine General-Versammlung vor der Sitzung am 26. April abzuhalten.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Kurzes Lehrbuch der Chemie von H. E. Roscoe, Deutsche Ausgabe von Carl Schorlemmer, 2te Aufl. (eingesandt von der Vieweg'schen Verlagsbuchhandlung).

---

## Vorträge.

### 43. J. Fritzsche: Ueber eigenthümlich modifizirtes Zinn.

In dem sehr kalten Winter 1687/68 hatten von einer in der freien Luft liegenden Parthe Banka-Zinn eine Anzahl Blöcke eine eigenthümliche Veränderung ihrer Structur erlitten. Unter Aufblähung ihrer Masse waren sie gänzlich oder auch nur theilweise stänglich krystallinisch geworden und mehr oder weniger in kleinere oder grössere, diese Structur zeigende Bruchstücke, zum Theil sogar in ein sandartiges, krystallinisch körniges Pulver zerfallen. Dabei hatten sich im Innern Hohlräume gebildet, welche mit einem metallglänzenden Häutchen überzogen waren, während die krystallinischen Gebilde nicht metallglänzend, sondern matt erschienen. Durch sorgfältige Entfernung alles Zerbrökelten, erhielt ich sehr instructive Stücke, welche aus noch lose zusammenhängenden kleineren Stücken bestanden, deren Verbindungsstellen unregelmässige und unebene, durch Spalten auseinander gehaltene Flächen darstellten, von denen aus die Krystallisation nach verschiedenen Richtungen statt gefunden hatte. Ich lege hier der verehrten Versammlung eine Anzahl dieser kleineren Stücke, sowie auch mehrere Stücke vor, an welchen die metallglänzende Fläche der Hohlräume deutlich sichtbar ist. Von einigen der noch zusammenhängenden grösseren Stücken habe ich stereoskopische Photographieen anfertigen lassen, durch welche die oben erwähnte Structur deutlich veranschaulicht wird, und welche ich gleichfalls vorzulegen die Ehre habe. Alle diese Stücke haben meist nur einen sehr lockern Zusammenhang, und zerfallen bei gelinder Berührung und theilweise sogar bei ruhigem Liegen in stängliche, leicht zwischen den Fingern zerreibbare Gebilde.

Für die Ursache dieser höchst eigenthümlichen Umwandlung halte ich eine lang andauernde Kälte, denn nur bei einer solchen ist sie schon mehrmals in St. Petersburg bei für den Handel bestimmten Zinnvorräthen von den sie beaufsichtigenden Arbeitern beobachtet worden. Dafür spricht auch eine ähnliche Structurveränderung, welche ein im Winter 1867/68 der Kälte ausgesetzt gewesenes Stück Zinnrohr erlitten hatte, bei dem keine anderen Einflüsse mitgewirkt haben konnten.

Im jüngst verflossenen Winter habe ich Zinn in mancherlei Formen der Winterkälte ausgesetzt, ohne irgend eine Veränderung daran wahrzunehmen, allerdings aber war die Kälte ungleich geringer als im vorhergehenden Winter. Auch eine, freilich nur kurze Zeit dauernde Einwirkung einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Aether hat nur ein negatives Resultat ergeben. Ich beabsichtige aber, meine Versuche fortzusetzen, und namentlich Zinnblöcke etc. in die kältesten Gegenden Russlands, wo sich Beobachter finden lassen,

zu entsenden. In der nächsten Zeit gedenke ich, das stänglich kry-  
stallisierte Zinn, welches doch wohl eine eigenthümliche allotropische  
Modification darstellt, einer genauen Untersuchung von chemischer  
und physikalischer Seite zu unterwerfen, und behalte mir vor, darüber  
weitere Mittheilungen zu machen.

**44. L. Darmstädter und H. Wichelhaus: Ueber einige  
Abkömmlinge des Naphtols und ein Naphtobioxyl.**

Wir haben schon seit einiger Zeit Versuche angestellt, Nitro-  
Derivate des Naphtols darzustellen, und sind dabei auf unerwartete  
Schwierigkeiten gestoßen.

Bei Behandlung des Naphtols mit Salpetersäure von verschieden-  
ster Concentration und unter manigfacher Abänderung der Bedin-  
gungen, ist es bisher nicht gelungen, charakterisirte Producte zu erhalten.

Dagegen bot sich ein anderer Weg, zu den gesuchten Körpern  
zu gelangen, der sich bei dem ersten Versuche als sehr glatt erwies,  
nämlich die Anwendung der Naphtolsulfosäure, die inzwischen von  
Schäffer \*) beschrieben wurde.

Wird eine Lösung dieser Säure in Salpetersäure eingetragen, so  
tritt nach kurzer Zeit Rothfärbung und in deren Folge Ausscheidung  
eines gelben Körpers ein, der sich leicht durch Filtration trennen und  
durch Umkristallisiren rein erhalten lässt.

Dieser Körper ist das von Martius beschriebene \*) Binitronaphtol  
mit allen Eigenschaften, die der genannte Chemiker beobachtete.

Wir fügen hinzu, daß der Schmelzpunkt desselben (verglichen  
mit einem Präparat von Martius) bei  $138^{\circ}$  liegt und daß der Körper  
namentlich aus einer heißen Chloroform-Lösung in wohl ausgebildeten  
gelb durchscheinenden Prismen krystallisiert.

Wir sind durch die Bereitwilligkeit der HH. Martius und Men-  
delssohn in den Stand gesetzt, diese Darstellung in größerem Maaf-  
stabe zu versuchen und zweifeln nicht, daß sich dieselbe mit Vortheil  
verwenden lassen wird.

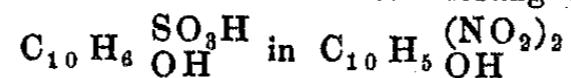
Auch verdient die Reaction als solche Interesse: die Verdrängung  
des Schwefelsäure-Restes durch die Nitrogruppe  $\text{NO}_2$ , die vor Kurzem  
auch von Schmitt und Glutz an der Nitrophenolschwefelsäure bei  
Behandlung mit concentrirter Salpetersäure beobachtet wurde \*), geht in  
unserm Falle mit ausnehmender Leichtigkeit vor sich.

\*) Diese Berichte Jahrg. II, S. 90.

\*\*) Zeitschrift f. Chemie. N. F. Bd. 4. S. 80.

\*\*\*) Diese Berichte Jahrg. II, S. 52.

Schon in der Kälte und in verdünnter Lösung verwandelt sich:



Die Angaben beziehen sich ausschliesslich auf  $\alpha$  Naphtol; mit dem von Schäffer (l. c.) beschriebenen  $\beta$  Naphtol lässt sich auch auf diesem Wege kein bestimmtes Product erhalten.

Diese Verschiedenheit der beiden Naphtole, die sich kurz als Ähnlichkeit des  $\alpha$  Naphtols mit dem Phenol und abweichendes Verhalten des  $\beta$  Naphtols bezeichnen lässt, tritt außer in den von Schäffer beschriebenen Umwandlungen auch noch in dem Processe hervor, der zu dem Chloranil entsprechenden Producten führt.

Aus dem  $\alpha$  Naphtol erhält man durch Behandlung mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure nach zweckmässiger Reinigung den von Laurent beschriebenen Körper, den kürzlich Gräbe als Bichlornaphtochinon charakterisiert hat. Wir fanden den Schmelzpunkt bei  $190^\circ$  (corr.), während Gräbe  $189^\circ$  angibt. Die Eigenschaften entsprechen vollkommen den genauen Angaben des letzteren Chemikers. Die Darstellung aus Naphtol ist nicht nur die rationellste, sondern auch sehr einfach und ergiebig. Man entfernt die ölichen Beimengungen, die bei dem Processe entstehen, am Besten durch Kochen mit Thierkohle.

Bei Anwendung von  $\beta$  Naphtol wurden nur ölige und harzige Producte erhalten.

Von den verschiedenen Wegen, die sich zur Darstellung von Bioxyl-Derivaten des Naphtalins andeuten, ist bisher nur einer von Erfolg gewesen.

Durch Schmelzen der Naphtalinbisulfosäure mit Kali, Auflösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure erhält man ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Product, welches die der Formel  $C_{10}H_6(OH)_2$  entsprechende Zusammensetzung hat.

Gefunden 75,11% C und 5,04% H.

Berechnet 75,00% C und 5,00% H.

Das Naphtobioxyl ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in heißem Wasser. Die aus diesen Lösungsmitteln erhaltenen Nadeln fallen beim Trocknen zu einem silberglänzenden Pulver zusammen, können aber durch Sublimation in consistenter Form erhalten werden.

Die nicht ganz reinen Lösungen zeigen auffallenden Dichroismus von Blau und Braun.

Beim Erhitzen im Röhrchen färbt sich das Bioxyl bei  $230^\circ$  gelb, dann braun, ohne zu schmelzen.

Da die bisher alleinstehende Umwandlung des Phenols in Salicylsäure vermittelst Natrium und Kohlensäure in der Darstellung der

<sup>\*)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Jahrg. CXLIX, S. 4.

Carbonaphtolsäure aus  $\alpha$ -Naphtol\*) eine Analogie gefunden hat, so haben wir versucht, dieser interessanten Reaction durch Anwendung des Naphtobioxyls als zweiwerthigen und der Pyrogallussäure als dreiwerthigen Phenols weitere Ausdehnung zu geben.

Die rein negativen Resultate dieser Versuche scheinen der erwähnten Reaction eine nur beschränkte Anwendung zu lassen.

Das Naphtobioxyl lässt sich dagegen mit Leichtigkeit in einfache Abkömmlinge, Aether u. s. w. überführen, auf die wir später zurückkommen werden.

45. H. Wichelhaus: Ueber Umwandlungen des Orthoameisensäure-Aethers.

Wenn man neben die Reihe der Aether von 1 Atom C., welche die theoretisch wichtiger, aber der Mehrzahl nach hypothetischen Hydrate des Kohlenstoffs repräsentiren, eine zweite hinzustellen versucht, welche dasselbe Element in Verbindung mit Ammoniak-Resten zeigt, so bleibt in der letzteren eine Lücke: es fehlt, damit sie vollständig sei, der Körper, welcher dem sogenannten dreibasischen Ameisensäure-Aether entspricht. Ich nenne den letzteren „Orthoameisensäure-Aether“, im Anschluss an Odling's Bezeichnung „Orthokohlensäure-Aether“ für die von Bassett dargestellte vierbasische Verbindung.

Man hat:

$\text{COH}(\text{OC}_2\text{H}_5)$	$\text{COH}(\text{NH}_2)$
Ameisensäure-	Formamid
$\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
Kohlensäure-	Harnstoff
$\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	
Orthoameisensäure-	
$\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{C}(\text{NH}_2)_4 - \text{NH}_3 = \text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$
Orthokohlensäure-	Guanidin

Da es nun A. W. Hofmann gelungen ist, den Orthokohlensäure-Aether mittelst Ammoniak in Guanidin überzuführen, ebenso wie Ameisensäure- und Kohlensäure-Aether sich in Formamid und Harnstoff verwandeln, schien es nicht schwer, die erwähnte Lücke auszufüllen.

In der That wird der Orthoameisensäure-Aether in gleicher Weise durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren innerhalb weniger Stunden umgewandelt; man erhält beim Abdampfen der Lösung Krystalle, die Anfangs neutral und nach kurzer Zeit sauer reagiren: ameisensaures Ammoniak.

\*) Eller, diese Berichte Jahrg. I, S. 248.

Die Vermuthung, dass der gesuchte Körper als solcher leicht zersetzbär, im äthylierten Zustande aber beständiger sein möchte, ließ mich den Versuch mit wässrigem Aethylamin wiederholen. Doch war das Resultat dasselbe: es bildete sich ameisensaures Aethylamin.

Als dann Anilin angewandt wurde, unter übrigens gleichen Bedingungen, aber ohne Wasser, fand sich die Röhre nach dem Erhitzen mit bräunlich gefärbten Krystallen durchsetzt, die durch zweckmässige Reinigung zu silberglänzenden Blättchen wurden und alle Eigenschaften einer Base besaßen.

Die Analyse wies derselben die Zusammensetzung  $C_{13}H_{12}N_2$  zu. Hieraus, sowie aus den Eigenschaften des Productes ergiebt sich, dass durch Einwirkung von Orthoameisensäure-Aether auf Anilin dieselbe Base entsteht, die A. W. Hofmann aus Chloroform und Anilin, sowie aus Anilin und Phenylformamid mit Phosphorchlorid erhalten und Formyldiphenyldiamin oder Methenyldiphenyldiamin genannt hat.\*)

Man sieht, dass bei den Umwandlungen des Orthoameisensäure-Aethers das Wasser auszuschliessen ist, weil derselbe durch letzteres schon in Ameisensäure verwandelt wird, ehe Ammoniak zur Wirkung kommt.

Ich habe daher absolut-alkoholisches Ammoniak angewandt und so eine Base erhalten, die ein krystallisirendes Platin-Doppelsalz liefert und mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Da das Methenyldiphenyldiamin zu dem gesuchten Körper in ähnlicher Beziehung steht, wie das Carbotriphenyltriamin zum Guanidin, so deutet sich für den ersten die Formel  $CH(NH)(NH_2)$  an.

Wenn es gelingt, denselben im freien Zustande zu erhalten, so wird dadurch die oben aufgestellte Reihe vervollständigt und dem cyanwasserstoffsauren Ammoniak ein Isomeres an die Seite gestellt, wie dies der Harnstoff für cyansaures Ammoniak ist.

---

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

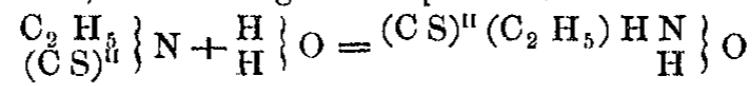
(Vierte Mittheilung.)

In einer früheren Arbeit, welche ich der Gesellschaft vorgelegt habe,\*\*) wurde bereits der Umbildung gedacht, welche die Senföle bei hoher Temperatur unter dem Einflusse des Wassers erleiden. Unter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff werden die Monamine zurückgebildet. Für diese Umwandlung sind 2 Mol. Wasser

\*) Jahresbericht 1858, 854; 1865, 417.

\*\*) Hofmann, Berichte 1868, S. 180.

erforderlich, es ist aber nicht unwahrscheinlich, daß die Reaction in zwei auf einanderfolgenden Phasen verläuft und daß zunächst nur 1 Mol. Wasser fixirt wird. Bei dem Aethylsenföl würde im Sinne dieser Auffassung der Spaltung in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Aethylamin, die Bildung einer ephemeren Säure

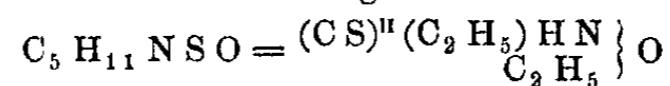


vorausgehen.

Läßt man statt des Wassers Alkohol auf das Senföl einwirken, so erhält man in der That den Aether dieser Säure ohne alle Schwierigkeit. Die Reaction erfolgt schon bei  $100^{\circ}$ , geht aber mit grösserer Schnelligkeit bei  $110-120^{\circ}$  von statten.

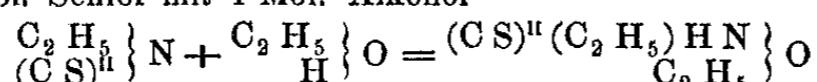
*Einwirkung des Aethylalkohols auf das Aethylsenföl.*

Digerirt man eine Mischung von Aethylsenföl mit absolutem Alkohol bei  $110^{\circ}$ , so ist schon nach einigen Stunden die Vereinigung beider Körper vor sich gegangen. Beim Oeffnen der Röhre entweicht kein Gas, der Geruch des Senföls ist verschwunden und auf Zusatz von Wasser zu der Flüssigkeit fällt ein wenig angenehm lauchartig riechendes Oel zu Boden, welches nur mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt zu werden braucht, um im Zustande der Reinheit erhalten zu werden. Der Siedepunkt liegt zwischen 204 und  $208^{\circ}$ . Bei der Analyse wurde die Zusammensetzung



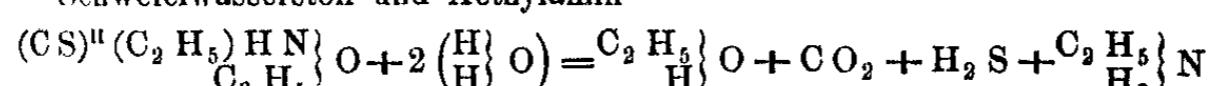
gefunden.

Dieser Aether, den man als halbgeschwefeltes Aethylurethan auffassen könnte, entsteht also einfach durch Vereinigung von 1 Mol. Senföl mit 1 Mol. Alkohol



und seine Entstehung ist der von Würtz\*) beobachteten Bildung des Aethylurethan aus Cyansäureäther und Alkohol vollkommen analog.

Unter dem Einflusse des Wassers, zumal in der Gegenwart von Säuren oder Alkalien, zerfällt das halb geschwefelte Aethylurethan, wie dies nicht anders zu erwarten stand, in Alkohol, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Aethylamin



Bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure wird statt Kohlensäure und Schwefelwasserstoff Kohlenoxysulfid erhalten.

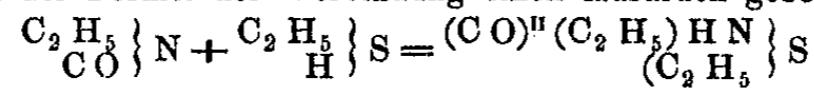
Die eben beschriebene Verbindung kann auch durch die Einwir-

\*) Würtz, Ann. Chem. Phys. [8] XLII. S. 48.

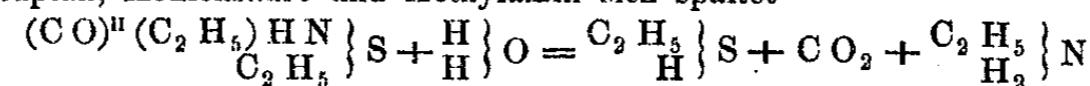
kurz alkoholischer Natronlösung auf das Aethylsenföl erhalten werden. Die Identität der so gebildeten Verbindung mit der durch die Einwirkung des Alkohols erhaltenen, wurde sowohl durch eine sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften als auch durch die Analyse festgestellt. Durch die Einwirkung des Natriumhydrats entsteht aber stets auch das entsprechende Natriumsalz, endlich wird ein Anteil Senföl unter Bildung von Natriumcarbonat, Natriumsulfid und Aethylamin vollkommen zersetzt.

*Einwirkung des Aethylmercaptans auf das Aethylcyanat.*

Bei der vollkommenen Analogie des Mercaptans mit dem Alkohol einerseits und andererseits des Aethylcyanats mit dem Senföl, ließ es sich nicht bezweifeln, dass beide Körper sich zu einem, mit dem eben beschriebenen halbgeschwefelten Aethylurethan isomeren Körper, vereinigen würden. Der Versuch hat denn auch diese Veransetzung bestätigt. Mercaptan und Cyansäureäther mischen sich unter Wärmeentwicklung. Durch mehrstündige Digestion beider Körper bei 120° verschwindet alsbald der charakteristische Geruch des ersteren wie des letzteren; der entstandene Körper gleicht, was den Geruch anlangt, dem halbgeschwefelten Aethylurethan, von dem er sich offenbar nur in der relativen Stellung des Sauerstoff- und Schwefelatoms unterscheidet. Man kann dieser verschiedenen Stellung der beiden Elemente in der Formel der Verbindung einen Ausdruck geben:



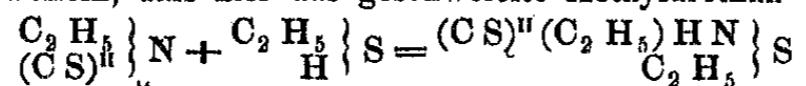
Auch was Volumgewicht und Siedepunkt anlangt, steht diese Flüssigkeit dem halbgeschwefelten Aethylurethan sehr nahe; sie ist schwerer wie Wasser und siedet zwischen denselben Temperaturen, 204—208°. Bei der Einwirkung des Wassers, zumal in Gegenwart von Säuren und Alkalien, tritt aber alsdann die verschiedene Construction zu Tage, insofern der Körper, seinem Urprunge gemäß, in Aethylmercaptan, Kohlensäure und Aethylamin sich spaltet



*Einwirkung des Aethylmercaptans auf das Aethylsenföl.*

Um die Reihe dieser Verbindungen zu vervollständigen, blieb es noch übrig, auch das Verhalten des Aethylsenföls zu dem Aethylmercaptan zu untersuchen. In dieser Reaction stand die Bildung des geschwefelten Aethylurethans zu erwarten. Wirklich vereinigen sich auch beide Flüssigkeiten schon nach mehrstündiger Digestion bei 120° zu einem Körper, welcher ein höheres Volumgewicht als Wasser besitzt und in welchem der charakteristische Geruch sowohl des Mercaptans als auch des Aethylsenföls vollkommen verschwunden ist. Es lässt sich

nicht bezweifeln, daß hier das geschwefelte Aethylurethan vorliegt:

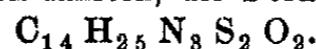


Es war indessen nicht möglich, die Substanz in einem für die Analyse geeigneten Zustand zu erhalten, da sie sich bei der Destillation alsbald wieder in ihre Bestandtheile, Aethylmercaptan und Aethylsulföl spaltet.

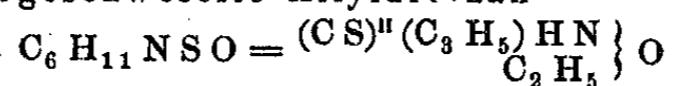
*Einwirkung des Alkohols auf das Allylsenföl.*

Die angeführten Untersuchungen dürften geeignet sein, die Natur einer Verbindung festzustellen, deren Zusammensetzung bisher zweifelhaft geblieben war.

In seiner großen Arbeit über das Senföl *par excellence*, welche diesem Körper zuerst die noch heute von ihm eingenommene Stelle anweist, hat Will\*) unter vielen anderen Abkömmlingen auch ein Öl beschrieben, welches aus dem Senföl durch die Einwirkung alkoholischen Kalis entsteht. Will berechnet für diesen Körper aus den von ihm angestellten Analysen, die indessen für den Stickstoff zu keinen übereinstimmenden Zahlen führten, die Formel



Ich glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich annehme, das gedachte Öl sei die Verbindung des Allylsenföls mit Aethylalkohol, also das halbgeschwefelte Allylurethan



welches dem durch die Einwirkung des Alkohols auf das Aethylsenföl entstehenden Körper entspricht.

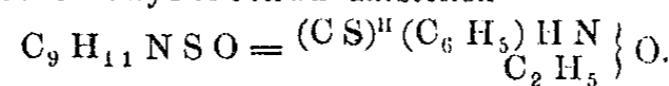
Die Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente, welche dieser Formel entsprechen (Kohlenstoff 49,65 und Wasserstoff 7,58) stimmen in der That mit den von Will gefundenen (Kohlenstoff 49,92 — 50,35 und Wasserstoff 7,70 — 7,88) fast ebenso gut als die theoretischen Werthe der von ihm berechneten Formel (Kohlenstoff 50,70 und Wasserstoff 7,53), während die Stickstoffprocente der umgebildeten Formel (9,65) mit einer der verschiedenen von Will gefundenen Zahlen (9,73) nahezu zusammenfallen.

Digerirt man in der That eine Lösung von Senföl in Alkohol einige Stunden lang bei einer die Siedhitze des Wassers nur wenig übersteigenden Temperatur, so fällt alsdann Wasser aus der Lösung ein lauchartig riechendes Öl, welches etwas schwerer ist wie Wasser und gerade wie der von Will beschriebene Körper bei 210 — 215° siedet. Die Reaction bei dem Allylsenföl verläuft also genau so, wie bei der äthylirten Verbindung.

\*) Will, Ann. Chem. Pharm. LII. S. 80.

*Einwirkung des Alkohols auf das Phenylsenföl.*

Ueber das Verhalten beider Körper zueinander, konnte kein Zweifel obwalten. Beim Versuche ergab es sich, daß beide bei einer Temperatur von  $110 - 115^{\circ}$  mit Leichtigkeit auf einander einwirken. Versetzt man die aus der Digestionsröhre ausgegossene Flüssigkeit mit Wasser, so erstarrt sie zu einer prachtvollen Krystallmasse, welche man nur mit Wasser zu waschen und einmal aus Alkohol. umzukristallisiren braucht, um sie vollkommen rein zu erhalten. Die Krystalle schmelzen bei  $65^{\circ}$ . Die Analyse zeigte, daß die Krystalle das halbgeschwefelte Phenylurethan darstellen

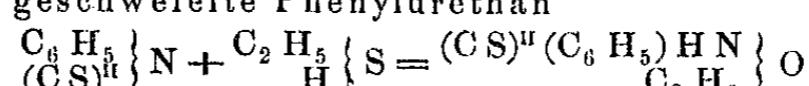


Bei der Destillation zerlegt sich dieser Aether theilweise in seine Bestandtheile; setzt man bei der Destillation Phosphorsäureanhydrid zu, so wird der Alkohol fixirt und es destillirt Phenylsenföl, dem aber stets eine nicht unerhebliche Menge Phenyleyanat beigemengt ist.

Das halbgeschwefelte Phenylurethan kann auch, obwohl weniger vortheilhaft, direct aus dem Diphenylsulfocarbamid erhalten werden, welches bekanntlich der Ausgangspunct für die Darstellung des Phenylsenföls ist. Die Lösung des Phenylsulfocarbamids in Alkohol muß aber einen Tag lang bei  $140 - 150^{\circ}$  erhalten werden und selbst dann noch ist die Umwandlung niemals ganz vollständig. Der Urethan bildet sich begreiflich unter Ausscheidung von Anilin.

*Einwirkung des Aethylmercaptans auf das Phenylsenföl.*

Ich habe mich nur durch den Versuch überzeugt, daß die beiden Körper sich durch längere Digestion miteinander vereinigen. Es entsteht das geschwefelte Phenylurethan



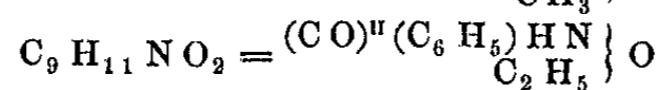
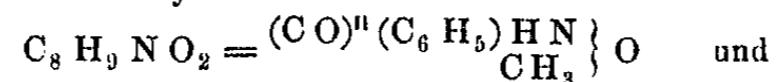
Das Product ist ein schöner krystallinischer Körper, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $56^{\circ}$ .

Die beschriebene Untersuchung, bei deren Ausführung ich wieder die werthvolle Hülfe des Hrn. Dr. Bulk in Anspruch nehmen durfte, hatte für mich ein besonderes Interesse, insofern sie einige schon vor vielen Jahren angestellte Versuche, die aber wegen Mangel an Material unvollendet geblieben waren, zu einem befriedigenden Abschluß bringt.

Bei Gelegenheit meiner Arbeit über das Phenyleyanat\*) hatte ich gefunden, daß sich dieser Körper mit den Alkoholen lebhaft vereinigt und daß sich auf diese Weise schön krystallisierte Verbindungen

\*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXIV. S. 17.

bilden, die ich wegen der Schwierigkeit, sie in grösserer Menge zu erhalten, nur unvollkommen untersuchen konnte. Ich hatte sie gleichwohl auf Grund einiger Annäherungsanalysen als das Phenylurethan der Methyl- und Aethylreihe



angesprochen.

Irgendwelche Zweifel über die Natur dieser Verbindungen, welche noch hätten geblieben sein können, sind durch die im vorhergehenden beschriebenen Versuche gelöst.

47. A. Kekulé: Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

I. Ueber eine neue Darstellungsweise des Cymols aus Campher und ein Oxyderivat des Cymols. Von Dr. R. Pott.

Um über die Constitution des Camphers neue Anhaltspunkte zu gewinnen, schien es von Interesse, die dem Campher entsprechenden Schwefelverbindungen darzustellen und zu untersuchen. Da nun die durch Einwirkung des Campherchlorids ( $C_{10} H_{16} Cl_2$ ) auf Schwefelwasserstoffkalium und auf Schwefelkalium entstehenden Producte bis jetzt nicht rein erhalten werden konnten, so wurde die Einwirkung von Phosphorsulfid auf Campher versucht. Es zeigte sich, dass so kein schwefelhaltiger Abkömmling des Camphers gebildet wird, dass vielmehr, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, reichliche Mengen von Cymol überdestilliren. Da der so erhaltene Kohlenwasserstoff, nach vorhergegangener Behandlung mit Kalilauge, fast vollständig zwischen  $175-178^{\circ}$  überdestillirt, so scheint die angegebene Reaction eine zweckmässige Methode zur Darstellung des Cymols aus Campher abzugeben.

Die Identität des mittelst Phosphorsulfid dargestellten Cymols mit dem durch andere Reagentien aus Campher bereiteten Cymol wurde durch Bestimmung des Siedepunkts, durch Analyse und außerdem durch das Aussehen und die Zusammensetzung des cymolsulfo-sauren Baryts festgestellt.

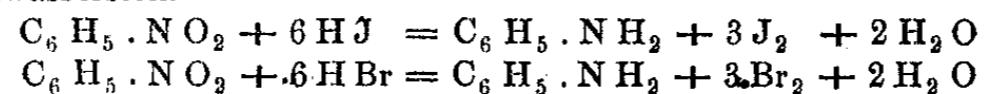
Wird cymolsulfossaures Kali (1 Th.) mit Kalihydrat (2 Th.) geschmolzen, das Product in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Wasserdampf destillirt, so geht ein gelbliches, etwas dickflüssiges Oel über, welches bei der Rectification fast vollständig bei  $230^{\circ}$  überdestillirt. Die durch die Analyse gefundenen Werthe führen

zu der Formel:  $C_{10}H_{14}O$ , aber das so dargestellte Oxycymol weicht in seinen Eigenschaften von dem seither bekannten Thymol ab; es scheint mit demselben nur isomer, aber nicht identisch zu sein. Es ist flüssig, und konnte weder durch längeres Abkühlen noch dadurch zum Krystallisiren gebracht werden, daß Krystalle des gewöhnlichen Thymols eingetragen wurden. Auch gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich verschieden, es wird nur langsam und unvollständig in eine Sulfosäure übergeführt, deren wasserfreies Barytsalz in schönen Nadeln krystallisiert.

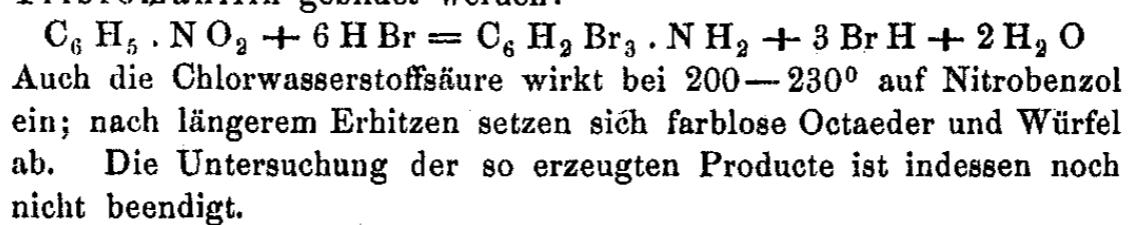
II. Ueber die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Nitrobenzol. Von H. Baumhauer.

Jodwasserstoff reducirt bekanntlich die Nitrosubstitutionsproducte zu Amidoderivaten; aus Nitrobenzol entsteht bei etwa  $104^{\circ}$  Anilin. Veranlaßt durch Hrn. Dr. Glaser wurde statt des Jodwasserstoffs der weniger zersetzbare Bromwasserstoff angewandt, in der Hoffnung, daß so vielleicht das Product einer weniger weit gehenden Reduction, also etwa ein Nitrosokörper, würde erhalten werden können.

Der Versuch lehrte, daß Nitrobenzol von einer gesättigten wässrigen Lösung von Bromwasserstoff bei etwa  $185-190^{\circ}$  zersetzt wird. Es entsteht dabei wesentlich Dibromanilin und Tribromanilin, die leicht nach den bekannten Methoden getrennt werden können. Der Bromwasserstoff wirkt also, wenn auch erst bei höherer Temperatur, ganz in derselben Weise reducirend auf Nitrobenzol wie der Jodwasserstoff.



Da aber das freiwerdende Brom auf Anilinealze substituiren einwirkt (was bei Jod nicht der Fall ist), so werden, statt des Anilins, Substitutionsproducte dieser Base erhalten. Wenn die Reaction ganz glatt verliefe und wenn alles Brom verbraucht würde, so würde nur Tribromanilin gebildet werden:



III. Ueber einige Reactionen der bromsalpetrigen Säure. Von L. de Koninck.

Die Reactionen, über welche hier kurz berichtet werden soll, wurden auf Veranlassung von Hrn. Dr. Glaser ausgeführt; zunächst in der Absicht, zu versuchen, ob vermittelst der bromsalpetrigen Säure ( $NOBr$ ) vielleicht Nitrosokörper würden erhalten werden können.

Die bromsalpetrige Säure wurde, nach Landolt's Angaben, durch Sättigen von auf etwa  $-10^{\circ}$  abgekühlten Brom mit Stickoxydgas dargestellt.

Die bromsalpetrige Säure könnte zunächst durch doppelten Austausch Nitrososubstitutionsprodukte erzeugen; es ist indessen bis jetzt nicht gelungen, Reactionen der Art zu verwirklichen. Sie könnte sich dann weiter, ähnlich wie Bromwasserstoff, mit gewissen wasserstoffärmeren Substanzen vereinigen; die schon begonnenen Versuche lassen hoffen, dass so bromhaltige Nitrosoderivate erhalten werden können.

Eine glatt verlaufende Reaction der bromsalpetrigen Säure wurde bis jetzt nur bei einer Körpergruppe beobachtet, bei den Amidoderivaten. Dabei findet jedoch, wie zu erwarten stand, eine ganz andere Art von Einwirkung statt; die bromsalpetrige Säure wirkt genau wie salpetrige Säure; aus den Amidoderivaten entstehen Diazokörper.

Lässt man z. B. bromsalpetrige Säure, unter Abkühlen, auf in Wasser zertheiltes salpetersaures Anilin einwirken, so wird ein Salz des Diazobenzols gebildet, aus welchem leicht krystallisiertes schwefelsaures Diazobenzol mit allen für diesen Körper charakteristischen Eigenschaften erhalten werden kann. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Anilin mit in Alkohol gelöster bromsalpetriger Säure, so wird krystallisirbares Diazoamidobenzol erzeugt, welches dann weiter in das durch sein salzsaurer Salz so wohl charakterisierte Amidoazobenzol umgewandelt werden kann.

Diese Reactionen zeigen, dass die bromsalpetrige Säure als das der salpetrigen Säure entsprechende Bromid angesehen werden kann, eine Annahme, mit der auch die übrigen Eigenschaften dieses Salpetrigsäurebromids übereinstimmen. Es liefert z. B. mit Kalilösung Bromkalium und salpetrigsaures Salz, und es greift Quecksilberoxyd schon in der Kälte an, indem, neben Quecksilberbromid, Salpetrigsäure-anhydrid gebildet wird.

### Correspondenzen.

#### 48. Ch. Friedel, aus Paris am 20. März.

Die Sitzung der Akademie vom 15. laufenden Monats bot nur wenige chemische Abhandlungen. Hr. Chancel überreichte durch Hrn. Cahours eine Notiz über den Gährungspropylalkohol. Die Einzelheiten dieser Arbeit sind in der Sitzung nicht mitgetheilt worden, sondern nur das allgemeine Resultat, welches mit dem von Hrn. Fittig und Hrn. Jsidor Pierre angegebenen, vollständig übereinstimmt, dass nämlich dieser Alkohol das wahre Homologe des Aethylalkohols ist.

Hr. Jamin hat der Akademie eine Arbeit des Hrn. Raoult mitgetheilt. Derselbe sucht zu beweisen, daß in den Batterien der Ueberschufs der gesammten Wärme über die voltaische Wärme, oder der Theil der Wärme, welcher in der Batterie verbleibt, wenn der äußere Widerstand unbegrenzt ist, von dem Wechsel des Aggregatzustandes der Metalle herrührt. Wenn in einer Batterie der physikalische Zustand der Pole sich ändert, so ändert sich auch die Wärmemenge. Hr. Raoult hat gefunden, daß bei Anwendung einer Batterie, die in schwefelsaures Kupfer eingestellt ist und einen Wismuthpol hat, der in Phosphorsäure eingetaucht und so aufgestellt ist, daß das Wismuth geschmolzen werden kann, die elektromotorische Kraft mit der Temperatur wechselt, aber in gleichmäßiger Weise und ohne plötzliche Veränderung beim Uebergange des Wismuths vom festen in den flüssigen Zustand oder umgekehrt.

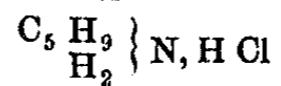
Es folgt daraus, daß der physikalische Zustand keinen Einfluß auf die elektromotorische Kraft hat, und er leitet daraus die oben angegebene Folgerung ab.

In der gestrigen Sitzung der Société chimique theilte Hr. Tollen die vorläufigen Resultate einiger Versuche mit, die er zur Entscheidung der Frage, ob Allylalkohol Wasserstoff aufnimmt oder nicht, unternommen hat. Diese Reaction geht jedenfalls sehr schwer vor sich. Er hat eine Verbindung des Allylalkohols mit Chlor erhalten, die bei 180—184° siedet und die Zusammensetzung  $C_3 H_6 Cl_2 O$  hat. Diese Verbindung scheint wie die analoge Bromverbindung Morkownikoff's mit Natriumamalgam wieder Allylalkohol zu liefern.

Es scheint, daß derselbe Körper sich in einer Fraction des durch fractionirte Destillation gereinigten Dichlorhydrins befindet; die höheren Fractionen (180—190°) scheinen mit Natriumamalgam Allylalkohol zu liefern. Die unteren geben nach H. L. Buff bei dieser Reaction Isopropylalkohol.

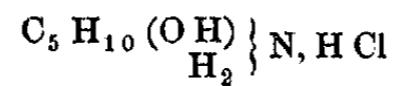
Hr. Grimaux sagt, daß er einen, dem Tollen'schen Versuche analogen Versuch in der aromatischen Reihe gemacht habe, indem er 2 Atome Brom auf Zimmtalkohol  $C_6 H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2 O H$  wirken ließ. Das erhaltene Product ist krystallisirbar und schmilzt bei 147°. Er will diesen Körper in ein Glycerin überführen.

Hr. Wurtz hat ein Isomeres des Cholins erhalten, indem er Amylglycolchlorhydrin, nach der Methode des Hrn. Carius dargestellt, auf Ammoniak wirken ließ. Das erhaltene Product war syrupartig. Mit Platinchlorid vermischt, setzte die Lösung nach und nach zwei Sorten Krystalle ab. Die einen deriviren von einer Base deren chlorwasserstoffsaurer Salz die Formel



hat, die andern stammen von einer Hydroxamylenbase, deren salzaures

Salz die Formel



hat und die dem Cholin isomer ist. Hr. Wurtz fügt hinzu, daß er die Meinung des Hrn. Strecker theilt, welcher annimmt, daß die aus dem Gehirn dargestellten Basen ein Gemenge von Cholin und von Neuriu sind, letztere Base ist die dem Cholin entsprechende Vinylverbindung. Wie Hr. Baeyer hat er beobachtet, daß das Jodür ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{J} \cdot \text{N}\text{J}$ ) beim Einwirken auf Silberoxyd die Vinylbase und nicht die Hydroxaethylenbase giebt. Man sollte die letztere Reaction, wenn die Vinylverbindung leicht Wasser aufnehme, wie Hr. Liebreich es zu glauben scheint.

Hr. Jungfleisch sprach über gechlorte Aniline, welche er durch Reduction von Chlornitrobenzol mit Zinn und Salzsäure erhalten hat. Er hält sie für identisch mit den von Hofmann dargestellten Körpern. Bei einem Ueberschus von Säure ist es ihm gelungen, jedesmal die Salze der Tri- Tetra- und selbst der Pentachloraniline zu erhalten; aber Wasser zersetzt diese Verbindungen wieder.

49. E. Meusel, aus London am 19. März.

Bot sich seit einigen Wochen nur wenig Material für meine Correspondenz, so waren die letzverflossenen vierzehn Tage um so reicher daran, und um den einzelnen Arbeiten nicht ungerecht zu werden, ziehe ich vor, einige derselben erst in meinem nächsten Bericht zu besprechen.

Für diesmal möchte ich besonders den Nachweis eines neuen Elementes hervorheben, das der Entdecker, C. H. Sorby, mit dem Namen „Jargonium“ belegt hat.

Sorby beschäftigte sich seit einiger Zeit mit dem Studium künstlicher und natürlicher Krystalle: durch das Mikroskop, verbunden mit dem Spectroskop untersuchte er dieselben auf Form, Structur, chemische Zusammensetzung und Einschlüsse.

Letztere, beobachtet am Saphir, Rubin, Diamant und Korund, bilden den Gegenstand einer musterhaften Arbeit, die Ende Februar in der royal soc. verlesen wurde.

Alle Saphire zeigten unter dem Mikroskop eine Anzahl von Höhlungen, die bald größer, bald kleiner, theils vollständig, theils zur Hälfte mit Flüssigkeit erfüllt waren. Ein Krystall ermöglichte genaue Messung der Ausdehnbarkeit der eingeschlossenen Flüssigkeit; die mikrometrischen Versuche hierüber ergaben die nachstehenden Resultate:

Temp.	Vol.	Temp.	Vol.
0	100	28	130
17.5	109	29	139
20	113	30	150
25	122	31	174
		32	216.

Zwischen 31—32° C. kommt die Expansion der 69fachen Ausdehnung permanenter Gase gleich; die Zahlen von 0—30° stimmen fast genau mit Thilorier's Angaben über flüssige Kohlensäure, so daß Sorby zu dem sichern Schluß kommt, daß die Höhlungen des Sapphirs flüssige Kohlensäure eingeschlossen enthalten.

Sorby beobachtete außerdem noch kleine Krystalle in Sapphires, ein Phänomen, das er in viel ausgedehnterem Maßstab in Rubinen auffand, in denen gegen vierlei verschiedenartige Krystalle angenommen werden müssen.

Von den dunklen Flecken in Diamanten, die Göppert pflanzlichen Ursprungs glaubte und die Brewster als Höhlungen auffafste, ergab sich bei einzelnen Exemplaren, daß es kleine Krystalle von bedeutend geringerer Brechbarkeit als Diamant seien.

Bei den spektroskopischen Untersuchungen, für die zuerst nur feine Krystalschnitte dienten, fand Sorby bei einzelnen Zirkonen und Jargonen, daß sie, selbst wenn farblos, ein scharf gezeichnetes Spectrum von 14 schwarzen Linien zeigen, ein Phänomen, das bei keinem anderen farblosen Silikat beobachtet werden konnte. (Am 6. März waren mehrere dieser Krystalle bei der Scirée der royal soc. ausgestellt.) Da auch die meisten Zirkone kein Spectrum besaßen, so schloß Sorby auf das Vorhandensein eines neuen, von der Zirkonerde verschiedenen Elements.

Bis jetzt verfolgte er das „Jargonium“ nur in einigen Löthrohr-reactionen, bei welchen das Mikroskop und das Mikrospectrum in Anwendung kam.

Im Allgemeinen kann die Borax- und Phosphorsalzperle verbunden mit anderen Reagentien zum Darstellen mikroskopischer Krystalle benutzt werden, außerdem kann sie aber auch zur spectroskopischen Untersuchung dienen, da sie selbst bei starker Färbung durch Fe, Mn oder Ni noch deutlich die Spectra von Ur, Co, Cr, Cu etc. erkennen läßt. Bei Zusatz von wenig Jargon zu einer Boraxperle erscheint weder Spectrum noch Krystallisation, eine gesättigte Boraxperle dagegen giebt Krystalle und 4 Absorptionsbänder, schärfer als die des Didymiums. Das Verhalten mit Phosphorsalz ist nahezu dasselbe. Church verwies einige Tage später in zwei Briefen auf eine von ihm im Jahre 1866 im „intellectual observer“ gemachte Mittheilung, die bereits das Spectrum Sorby's, wenn auch nicht genau, doch zweifellos in der Hauptsache richtig, enthält. Church hat schon damals

das Spectrum einer von der Zirkonerde verschiedenen Erde zugeschrieben und seit jener Zeit sich mit dem Gegenstand beschäftigt.

Bekanntlich haben noch manche andere Chemiker, wie Wöhler, Svanberg bereits früher unbekannte Erden als Begleiter der Zirkonerde gemuthmaßt; hoffentlich wird dieser neue Anstoß durch Sorby's genaue Spectralbeobachtung das Räthsel der Zirkonerde und ihrer Begleiter der Lösung näher bringen.

In der am 4. März stattgehabten Vorlesung der chem. soc. suchte Tomlinson eine Reihe von Erscheinungen, wie das Ausscheiden von Gasen oder Krystallen aus Flüssigkeiten, den passiven Zustand des Eisens, geringe Einwirkung conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  auf Zn etc. durch ein allgemeines Grundprincip, dem er den Namen Catharismus ( $\kappa\alpha\theta\alpha\varrho\circ\sigma$  rein) gab, zu erklären.

Er unterschied scharf zwischen chemisch rein und rein im gewöhnlichen Sinn. Fast man die verschiedenen Umschreibungen für Catharismus zusammen, so scheinen dieselben sich in dem von Tomlinson gebrauchten Wort nucleus zu begegnen, welcher nach ihm, wenn auch noch so klein, eine verschiedene, natürlich grösere Anziehung für Körper in der Flüssigkeit darbietet als letztere selbst. Ein der Luft ausgesetzter oder mit den Händen berührter Glasstab besitzt durch Aufnahme undefinirbarer Substanz die Eigenschaft Krystallisation, Entweichen von Gas etc. zu bewirken, ein sorgfältig mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und destillirtem Wasser gereinigter Glasstab vermag dies nicht.

In der Discussion wurden vielfach Facta angeführt, die geradezu einen fremdartigen nucleus ausschlossen, Erklärung durch Catharismus unmöglich machten und wie sehr auch einzelne Beobachtungen Anerkennung fanden, wurde gegen das Aufstellen einer allgemeinen Grundursache für so verschiedene Erscheinungen starke Einsprache erhoben.

Der letzten Sitzung der „chemical society“ legten E. Th. Chapman und M. H. Smith ihre ausführliche Arbeit über Gährungsbutilalkohol vor. Durch Fractioniren einer grossen Quantität Fuselöl erhielten sie 5 Liter einer zwischen 108.5—108.8° C. siedenden Flüssigkeit, welche als Ausgangspunkt für die Darstellung einer Reihe von Butylverbindungen, besonders des Butylalkohols selbst diente. Die Verfasser besprachen zuerst das Butyljodür und das Butylbromür, welche beide überaus leicht beim Behandeln mit  $\text{NaHO}$  in Butylen abbrechen. Nimmt man statt  $\text{NaHO}$  alkoholisches  $\text{NH}_3$ , so entsteht kein Butylen; Butylammoniak werden hauptsächlich erzeugt.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$  mit  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$  behandelt lieferte  $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ; mit  $\text{HgCl}_2\text{HgJ}_2$  und  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ .  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$  ward durch Einwirkung von 2 Volumen  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und 1 Volumen  $\text{NO}_3\text{H}$  bei sehr niedriger Temperatur erhalten worden,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$  durch Einleiten von  $\text{N}_2\text{O}_3$  in  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . Letzteres siedet bei 67° C. und ist eine gelbe, sehr ausdehnbare Flüssigkeit.

Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. II. Jahrg.

Bei 0° betrug das spec. Gewicht 0.89445, bei 50° nur 0.82568.

Für die Darstellung reinen Butylalkohols zersetzen Chapman und Smith das Butylacetat durch Auftröpfen auf NaHO, zerlegten das entstehende feste Gemische durch Wasser und erhielten durch Wiederholung der Operation gute Resultate. Nach ihrer Beobachtung scheint Butylalkohol bei — 15° durch Schwefelsäure fast vollkommen in Butylschwefelsäure verwandelt zu werden.

Nach Frankland und Duppas' Methode wurde Quecksilberbutyl dargestellt, das sich wohl auf 130° (ohne Zersetzung) erhitzen, aber nicht destillieren lässt. (spec. Gew. 1.719 bei 16°), Zn führt es in Zinkbutyl über.

Da viele Angaben in der Originalarbeit nur Bestätigungen oder Vergleiche der von Wurtz gemachten Bestimmungen sind, schließe ich am besten die von den Verfassern selbst aufgestellte Tabelle an.

Siedepunkt. spec. Gewicht.

	W.	C. u. S.	W.	C. u. S.
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> J	121	121	1.5983 bei 19°,	1.5983 bei 19°,
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	89	92	1.2702 bei 16°,	1.2702 bei 16°,
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	130	123	—	1.020 bei 16°,
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	114	117.5	0.8845 bei 16°,	0.8747 bei 16°,
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> HO	109	108.5	0.8032 bei 18.5°,	0.804 bei 18.5°.

Bei allen Verbindungen war auch die Ausbeute angegeben, die mit Ausnahme von C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub> und Hg (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sup>2</sup> meist der theoretisch zu erwartenden Menge sehr nahe kam.

Chapmann und Smith haben auch noch eine Mittheilung über die von Pasteur zuerst gefundenen Amylalkohole gemacht. Für die Reindarstellung beider benutzte Pasteur deren Ueberführung in Barytsalze, Chapman und Smits haben nun beobachtet, dass beim Destilliren der gemischten Alkohole über grob gepulverte Soda der optisch unwirksame Alkohol zurückgehalten wird, und dass auf diese Weise durch häufiges Wiederholen der Destillation bei möglichst niederer Temperatur eine vollständige und bequemere Trennung der beiden verschiedenen Gährungsamylalkohole ausgeführt werden kann.

#### 50. L. Schad, aus Warrington am 17. März

(englische Patente).

No. 2067. J. Baggs und F. Braby, Camberwell, Surrey.  
„Austreibung und Condensirung von Ammoniak.“ Datirt 27. Juni 1868.

Der Erfinder bläst atmosphärische Luft oder Kohlensäure durch eine Ammoniaklösung, die sich in einem geschlossenen Gefäß befindet und lässt die auf diese Weise mit Ammoniakgas beladene Luft

oder Kohlensäure durch Metallsalzlösungen passiren, um die verschiedenen Ammoniaksalze zu erhalten.

Das Hindurchleiten der Gase durch die Absorptionsflüssigkeiten wird durch ein Vacuum bewirkt.

No. 2134 und 2144. A. Fryer, Manchester.

„Concentriren von Zuckerlösungen.“ Datirt 4. und 6. Juli 1868.

Der Patentinhaber lässt die Verbrennungsproducte entweder mit oder ohne Beimischung von Luft zwischen einer Anzahl von spiralförmig gewundenen Platten hindurchgehen, die, symmetrisch arrangirt, sich um einen gemeinsamen Mittelpunkt drehen. Die gewundenen Platten sind  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$  Zoll weit von einander entfernt, je nach der Natur und dem Concentrationsgrade der zu verarbeitenden Lösungen. Die äussern Enden der Platten tauchen in ihrer tiefsten Stellung in die Lösung. Während der Drehung fliesst letztere über die Oberfläche der Platten nach dem gemeinschaftlichen Centrum und die zwischen den so befeuchteten Platten hindurchstreichenenden heißen Gase bewirken die gewünschte Concentration.

No. 2214. Shepherd's Bush, London.

„Bleichen.“ Datirt 14. Juli 1868.

Der Stoff wird zuerst gekocht und gewaschen und dann feucht der Einwirkung von Ozon ausgesetzt.

No. 2274. E. Beanes, Maidenhead.

„Brauen.“ Datirt 20. Juli 1868.

Diese Erfindung besteht in der Anwendung von schwefliger Säure im Gaszustand oder in wässriger Lösung oder von sauren schwefligsauren Salzen beim Maischen oder während des Kochens der Würze mit Hopfen. Der Erfinder wendet 16—20 Unzen saures schwefligsaurer Natron für je ein Quarter Malz an.

No. 2310. J. Bowron und G. Lunge, South Shields.

„Eisen und Stahl.“ Datirt 23. Juli 1868.

Der Zweck dieser Erfindung besteht in der Entfernung des Phosphors bei der Eisen- und Stahlgewinnung durch Zusatz von Flußspat oder Kryolith zu den Rohmaterialien. Der Zuschlag von Flußspat oder Kryolith steigt je nach der gewünschten Reinheit des zu erhaltenen Products bis zum 20fachen Gewicht des im Rohmaterial enthaltenen Phosphors.

No. 2440. H. A. Bonneville, Paris.

„Conservirung von Fleisch.“ Datirt 4. August 1868.

Das Fleisch wird, um das Albumin zu coaguliren, in einen Apparat gebracht, der mit einem durchlöcherten falschen Boden versehen und unter welchem Wasser zum Kochen erhitzt ist. Zuweilen conservirt der Patentinhaber das Fleisch ohne Anwendung von Hitze, in welchem Falle er dasselbe mit Salpeter ( $\frac{3}{10}$  vom Gewicht des Fleisches betragend) bestreut und danach mit einem Ueberzug von Olivenöl

mit Hülfe eines Pinsels aufgetragen, versieht. Endlich wird das Fleisch geprefst und mit erbsengroßen Stücken Thierkohle in abwechselnden Lagen eingepackt. Die Kohle absorbiert die vom Fleisch ausdünsten den Gase.

## Mittheilungen.

### 51. Hugo Müller: Ueber Cymol und Thymol (briefliche Mittheilung).

Ich hatte vor einiger Zeit Gelegenheit, eine Quantität des Samens von Ptychotis Ajowan zu kaufen und ließ ich aus demselben das ätherische Oel abdestilliren; da ich auch von dem krystallirten Stearopten desselben Oeles aus Indien erhalten hatte, so schien es mir einiger Versuche werth, zu sehen, ob dasselbe mit dem Thymol identisch ist oder nicht. Bekanntlich existiren hierüber widersprechende Angaben. Ich habe nun gefunden, daß das Oel aus Ptychotis mit Thymianöl bis auf den Geruch vollkommen identisch ist, und bestehen beide aus Thymian, Cymol und Thymol. Thymol und Cymol sind in beiden identisch. Die Angabe, daß das Ptychotis-Thymol in Alkalien unlöslich sei ist unrichtig, denn ich habe auf diese Weise das Thymol aus dem rohen Ptychotisöl abgeschieden. Das Zusammenvorkommen des Cymols mit dem Thymol veranlaßte mich noch einen anderen Versuch zu machen, nämlich zu sehen, ob das dem Cymol entsprechende Cymophenol nicht vielleicht identisch mit dem Thymol sei. Reines Cymol verbindet sich entgegen den Angaben mit gewöhnlicher englischer Schwefelsäure, bei einer Temperatur von 90—100° sehr leicht, vorausgesetzt, daß stark geschüttelt wird. Das Verschmelzen des Cymolschwefelsäurenatrons mit kaustischem Natron ist aber nicht so ganz leicht und ist es ungleich schwieriger die rechte Temperatur zu finden, als dies bei der Darstellung des Naphtols der Fall ist. Schmilzt man bei zu niedriger Temperatur, so scheidet sich bei nachherigem Uebersättigen der gelösten Schmelze allerdings ein schweres Oel aus, aber dies ist beinahe ganz in Wasser löslich und scheint unveränderte Sulfocymolsäure zu sein. Erhitzt man zu hoch, so tritt leicht Zersetzung ein unter Entwicklung aromatischer Dämpfe. Das Cymophenol ist ein dickes Oel von aromatischen, an Juchtenleder erinnernden Geruch und besitzt im Uebrigen die Eigenschaften der Phenole. Es schwimmt auf Wasser. Den Kochpunkt habe ich noch nicht genügend genau bestimmt. Ebenso wie das Cymophenol habe ich auch das Cumophenol dargestellt aus Cuminum Cumol. Es ist dem vorigen sehr ähnlich.

London, den 20. März 1869.

## 52. L. Schaeffer: Ueber Naphtolacetyläther.

Im weiteren Verlaufe meiner Untersuchungen über isomere Naphtole und deren Derivate habe ich durch Einwirkung der Naphtole auf Acetylchlorid die Essigsäurenaphtoläther erhalten.

Behandelt man die Naphtole am aufsteigenden Kühler mit Acetylchlorid, so tritt alsbald eine sehr lebhafte Salzsäureentwicklung ein. Nachdem die erste Einwirkung vorüber war, wurde das Gemisch noch einige Zeit — bis alles Naphtol gelöst war — auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, dann das überschüssige Acetylchlorid abdestillirt und der Rückstand mit Alkohol übergossen.

$\alpha$  Naphtolacetyläther. Die alkoholische Lösung ward bei sehr gelinder Wärme auf dem Wasserbade eingedampft, mit Wasser gewaschen und über Aetzkali im Vacuum getrocknet. So erhalten bildet dieser Aether eine gelblich gefärbte, mit der Zeit dunkler werdende, klare, fast geruchlose, ölige Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist, aber sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löst. Beim Destilliren mit Wasserdämpfen und selbst schon beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung auf einem heißen Wasserbade wird er unter Bildung von Naphtol und Essigsäure zersetzt. Die Analyse ergab die Formel  $C_{10}H_7 \cdot O(C_2H_3O)$ .

$\beta$  Naphtolacetyläther. Die bei sehr gelinder Wärme eingedampfte alkoholische Lösung schied den Aether krystallinisch aus.

Durch nochmaliges Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt und über Aetzkali im Recipienten der Luftpumpe getrocknet, bildet dieser Aether weiche, kleine glänzende Krystallnadeln, die einen schwachen, aber angenehmen anisartigen Geruch besitzen, im Alkohol, Aether und Chloroform sich leicht lösen und im Wasser unlöslich sind. Der Schmelzpunkt wurde bei  $60^\circ$  beobachtet. Beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung auf einem heißen Wasserbade, oder beim Kochen des Aethers mit Wasser wird er wie der  $\alpha$  Aether zersetzt.

Es sind also auch in den Acetyläthern, gleich wie in den übrigen bis jetzt dargestellten Derivaten, die Verschiedenheiten der beiden Naphtole in sehr ausgeprägtem Masse erhalten geblieben.

Laboratorium des Privat-Docenten Wichelhaus.

Nächste Sitzung am 12. April..

## Berichtigungen.

In Nr. 4:

Seite 77, Zeile 7 lies: Aale statt Spitzen (*anguilles* statt *aiguilles*).  
Seite 79, Zeile 11, 16 u. 17 lies: Stickoxyd statt salpetriger Säure.  
Seite 80, Zeile 8 lies: Kieselkureäthers statt Aethylsiliciums.



## Sitzung vom 12. April.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach erfolgter Genehmigung des Protocols der vorigen Sitzung werden gewählt:

- 1) Zu einheimischen Mitgliedern  
die Herren:

Bannow, Dr. phil., Assist. am Univ.-Laborat., Berlin,  
O. Pieper, Dr. phil., Berlin;

- 2) zu auswärtigen Mitgliedern  
die Herren:

C. Czudnowitz, Dr. phil., Insterburg,  
H. v. Fehling, Geh. Hofrath und Professor, Stuttgart,  
B. G. Herrmann, Swansea,  
A. Kekulé, Professor, Bonn.

Der Präsident begrüßt das auswärtige Mitglied, Hrn. Professor Landolt aus Bonn, welcher der Sitzung beiwohnt.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Ricerche di chimica mineralogica, von A. Cossa.

Die chemische Natur der Minengase, von Prof. Th. Poleck.

Zur Kenntniß der chemischen Veränderungen fließender Gewässer,  
von Demselben.

## Vorträge.

### 53. Limpicht und Schwanert: Ueber die Toluylengruppe.

Die von uns unternommene Untersuchung des Toluylens, deren erster Theil schon in den Ann. 145, 330 veröffentlicht ist, haben wir fortgesetzt, und wenn auch der von uns beabsichtigte Abschluß noch nicht erreicht ist, so können wir doch schon jetzt einige Resultate mittheilen.

Der nahe Zusammenhang zwischen der Toluylengruppe und dem Benzoin wurde schon früher von uns bewiesen, indem wir aus dem Toluylenkohol das Benzoin und Benzil darstellten und mit Sicherheit unsern Toluylenkohol als das Hydrobenzoin Zinin's erkannten.

Zinin's letzte Arbeiten liefern neue Bestätigungen unserer Ansicht, und unsere eigenen Untersuchungen lassen keinen Zweifel an ihrer Richtigkeit mehr zu.

Die Hauptverbindungen dieser Gruppe lassen sich betrachten als:

Alkoholradical	Toluylén	$C_{14}H_{12}$
Alkoholbromür	Toluylénbromür	$C_{14}H_{12}Br_2$
Alkohol	Toluylénalkohol (Hydrobenzoin)	$C_{14}H_{14}O_2$
Aldehyd	Benzoin	$C_{14}H_{12}O_2$
Anhydrid	Benzil	$C_{14}H_{10}O_2$
Säure	Benzilsäure	$C_{14}H_{12}O_3$

Was zunächst die Alkoholderivate betrifft, so gehen sie parallel

z. B. mit der Aethylenreihe

$C_2H_4$	$C_2H_4Br_2$	$C_2H_4O_2(C_2H_3O)_2$	$C_2H_6O_2$
Aethylen	Aethylen- bromür	Essigsäure-Glycoläther	Glycol- alkohol
$C_{14}H_{12}$	$C_{14}H_{12}Br_2$	$C_{14}H_{12}O_2(C_2H_3O)_2$	$C_{24}H_{14}O_2$
Toluylén	Toluylén- bromür	Essigsäure-Toluylénäther	Toluylén- alkohol

Aethylenbromür und Toluylénbromür zeigen gegen weingeistiges Kali dasselbe Verhalten:

$C_2H_4Br_2$	$C_2H_3Br$	$C_2H_2$
Aethylenbromür	Bromäthylen	Acetylen
$C_{14}H_{12}Br_2$	$C_{14}H_{11}Br$	$C_{14}H_{10}$

Wie das Bromäthylen vereinigt sich das Bromtoluylén direct mit 2 At. Brom:

$C_2H_3Br_3$	$C_{14}H_{11}Br_3$
Bromäthylenbromür	Bromtoluylénbromür

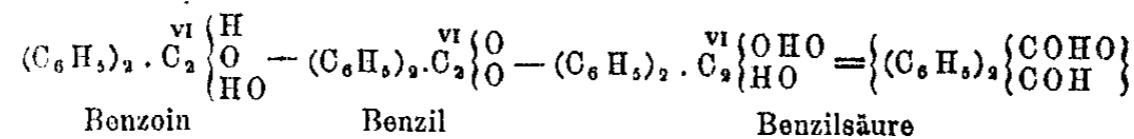
Das Bromtoluylén vertauscht beim Erhitzen mit Wasser auf  $180^0$  das Brom gegen Hydroxyl und es entsteht  $C_{14}H_{11}HO$ , identisch mit dem Desoxybenzoin Zinin's, aus welchem mit Phosphorchlorid wieder die Verbindung  $C_{14}H_{11}Cl$  erhalten werden kann. Diesen Reactionen zufolge wäre das Desoxybenzoin das Analogon des Vinylalkohols und nicht der Aether des Toluylénalkohls, wie wir früher annahmen.

Das Benzoin ist ein Aldehyd; es spricht dafür die Entstehung desselben aus dem Toluylénalkohol durch Austritt von 2 At. H und die Umwandlung desselben in Toluylénalkohol durch Aufnahme von 2 At. H, ferner das Verhalten beim Erhitzen mit weingeistigem Kali im zugeschmolzenen Rohr, wobei es in Toluylénalkohol und Benzilsäure zerlegt wird. Durch oxydirende Substanzen wird es freilich nicht in Benzilsäure, sondern in das Anhydrid derselben, das Benzil, übergeführt.

Dass das Benzil wirklich das Anhydrid der Benzilsäure ist, zeigt

sich beim Erwärmen bei Luftabschluß mit weingeistigem Kali: Es geht ohne Bildung eines Nebenproducts durch Wasseraufnahme in Benzilsäure über.

Ueber die Structur einiger dieser Verbindungen haben wir uns schon früher ausgesprochen. Besonders hervorzuheben ist, daß die Bindung der beiden Tolulreste durch zwei Kohlenstoffatome des Methyls und nicht des Phenyls erfolgt. — Für das Benzoin, Benzil und die Benzilsäure halten wir die folgende Constitution für sehr wahrscheinlich:



Doch unterlassen wir es, jetzt die Gründe für unsere Ansicht anzugeben, da wir noch mit der experimentellen Prüfung derselben beschäftigt sind.

Greifswald, den 30. März 1869.

#### 54. L. Henry: Zur Geschichte des Salicylaldehyds.

(Aus einem Briefe an A. W. Hofmann.)

Aus dem Salicylalkohol  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \text{H} \text{O}$  in seiner doppelten Eigenschaft als Aldehyd und Phenol müssen sich folgende drei Chlor-derivate erhalten lassen:



Es ist mir gelungen, diese drei Verbindungen darzustellen, und zwar die ersten beiden durch die Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf den Aldehyd selbst, die dritte durch Zersetzung der zweiten, des dreifach gechlorten Toluols  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \text{H} \text{Cl}_2$  durch Wasser bei hoher Temperatur.

Fünffach Chlorphosphor wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Salicylaldehyd ein. Bei Anwendung von gleichen Molekülen beider Körper, indem man den Aldehyd auf Phosphorchlorid tropfen läßt, erfolgt beträchtliche Erwärmung und starke Entwicklung von gasförmigem Chlorwasserstoff. Der Chlorphosphor verschwindet fast vollkommen und es bildet sich eine schwach gefärbte Flüssigkeit. Beim

Schütteln mit Wasser erwärmt sie sich und setzt sich in ein schweres dickes Oel um, welches beim Erkalten zu einer grau-grünen Krystallmasse erstarrt. In warmen Alkohol oder Aether gelöst, liefert diese Krystallmasse ein Oel — ohne Zweifel ein Phosphat —, aus dem sich durch Kochen mit Wasser in einem Destillirapparate Salicylaldehyd erhalten lässt und endlich das zweifach gechlorte Cresol im krystallinischen Zustande.

Dieses zweifach gechlorte Cresol,  $C_6H_4 < \text{CHCl}_2^{\text{HO}}$  krystallisiert aus Aether beim Verdampfen in ziemlich grossen Prismen. Sie sind vollkommen weiß, hart und zerbrechlich, in kaltem Alkohol kaum löslich, dagegen in Aether und Schwefelkohlenstoff ungemein leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $82^{\circ}$ . Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelrot.

Fünffach Chlorphosphor bildet daraus dreifach gechlortes Toluol  $C_6H_4 < \text{CHCl}_2^{\text{Cl}}$ .

Um dieses zu erhalten, destillirt man bei eingesenkttem Thermometer die bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid im mässigen Ueberschuss auf Salicylaldehyd erhaltene Flüssigkeit. Die Destillation beginnt erst bei ungefähr  $150^{\circ}$  und wird besonders lebhaft bei  $290^{\circ}$  bis  $300^{\circ}$ ; schon bei  $240^{\circ}$  schwärzt sich die Flüssigkeit in der Retorte. Gegen Ende der Destillation beobachtet man Aufblähen und Verkohlung. Das Product der Destillation ist farblos. Durch Fractioniren trennt man davon eine nicht unbedeutende Menge Phosphoroxychlorid, den Rest behandelt man mit Wasser und Natriumcarbonat, und erhält so das dreifach gechlorte Toluol  $C_6H_4 < \text{CHCl}_2^{\text{Cl}}$ .

Das dreifach gechlorte Toluol bildet eine ölige farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die unlöslich in Wasser ist und einen scharfen brennenden Geschmack und einen starken Geruch besitzt. Ihr spec. Gewicht ist bei  $9^{\circ} 1,4$ . Ihr Siedepunkt liegt bei  $227-230^{\circ}$ . Wasser zersetzt sie sehr leicht, im feuchten Zustande wird sie schon nach kurzer Zeit sauer. Einige Zeit mit Wasser auf  $170^{\circ}$  in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, setzt sie sich in gechlorten Salicylaldehyd  $C_6H_4 < \text{CHO}^{\text{Cl}}$  um.

Dieser gechlorte Salicylaldehyd stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die dichter als Wasser ist und einen stechenden Geschmack und Geruch besitzt. Sie verbindet sich leicht mit Natriumbisulfit und oxydiert sich schnell an der Luft. Sie siedet bei  $210^{\circ}$ .

Der gechlorte Salicylaldehyd sowohl als auch das dreifach gechlorte Toluol geben bei Oxydation mit Chromsäure gechlorte Salicylsäure (bei  $137^{\circ}$  schmelzend). Es sind also Isomere der von Beilstein

aus dem Toluol erhaltenen Körper, die bekanntlich bei der Oxydation Paraoxybenzoësäure liefern.

Die oben beschriebenen Körper geben auch leicht nitritre Derivate. Ohne Gasentwicklung lösen sie sich in rauchender Salpetersäure und Wasser fällt dann die Nitroproducte im festen Zustande. Alle diese Producte sind analysirt, doch behalte ich mir vor, die analytischen Resultate, sowie eine detaillierte Beschreibung dieser Körper in einer späteren Mittheilung zu geben.

Löwen, April 1869.

55. Aug. Horstmann: Dampfspannung und Verdampfungswärme des Salmiaks.

Bei der Verdampfung des Salmiaks fallen drei Vorgänge zusammen, welche bei anderen Körpern meist bei drei verschiedenen Temperaturen auf einander folgen: der Uebergang aus dem festen in den flüssigen, aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand und eine Zerlegung des chemischen Moleküls. Ich habe es versucht, die Frage zu entscheiden, ob trotz dieser abnormen Umstände die Verdampfung des Salmiaks in derselben Weise vom Drucke abhängig ist, wie die Verdampfung der Flüssigkeiten.

Meine Beobachtungen, welche, soweit ihre Genauigkeit reicht diese Frage bejahend beantwortet haben, sind in folgender Weise angestellt.

Ein Rohr von schwerschmelzbarem Glas, 30—40 Centimeter lang und etwa 2 Centimeter weit, am hinteren Ende zugeschmolzen, lag bis zur Hälfte in einem Verbrennungsofen. Das vordere Ende war mit einem dreifach durchbohrten Kork luftdicht verschlossen. Ein Thermometer ragte durch die eine der Durchbohrungen in das Rohr hinein, so weit, dass das ziemlich kleine Gefäß desselben noch 4—5 Cent. von der vorderen Wand des Ofens entfernt war. Zwei enge Glaskröpfchen gingen durch die andern Durchbohrungen und verbanden das Innere des Apparates mit einer Luftpumpe und einem Manometer.

Das Verbrennungsrohr wurde, um eine Versuchsreihe anzustellen, mit Salmiakstücken gefüllt, soweit es im Ofen lag, verschlossen, vollständig ausgepumpt und stark erhitzt, um eine möglichst grosse Menge Dampf zu erzeugen.

Das Thermometer wurde von dem sich condensirenden Dampfe erhitzt. Der Stand desselben wurde gleichzeitig mit dem des Manometer's abgelesen, sobald er einige Minuten möglichst constant geblieben. Der Druck konnte dann durch Einlassen von Luft successive

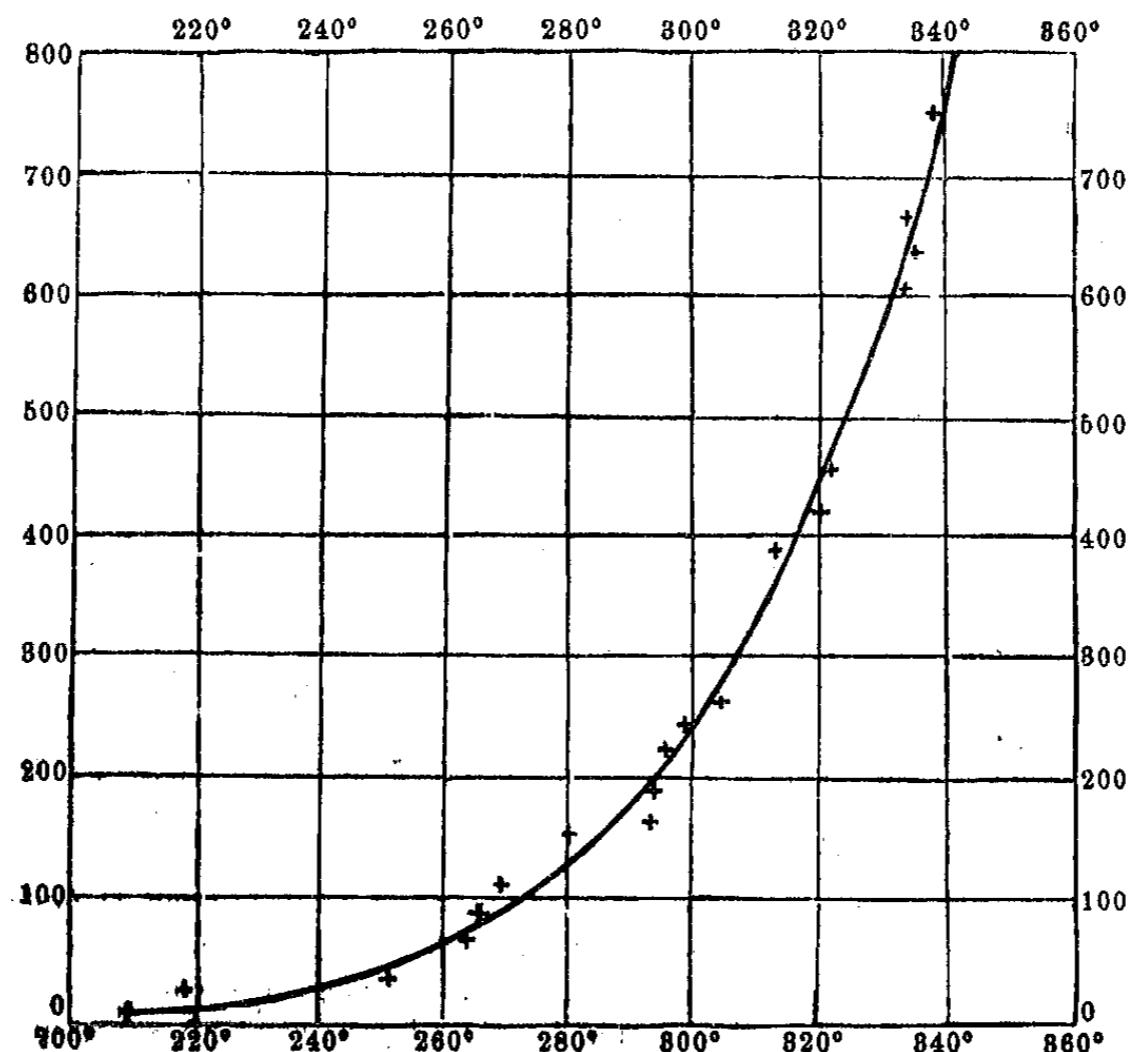
gesteigert und neue Beobachtungen vorgenommen werden, so lange als der Dampf nicht bis zu dem verschließenden Korken vorgedrungen war. Der Dampf verbreitete sich in dem Rohre nach vorn in dem Masse, als er die Wände desselben und den Stiel des Thermometers auf die Verdampfungstemperatur erwärmte. In Folge dessen musste der Druck in dem Apparate constant sich vergrößern und das Thermometer aus doppeltem Grunde steigen, einmal mit dem steigenden Druck, dann, weil immer längere Stücke des Quecksilberfadens erwärmt wurden.

Durch den letzteren Umstand wurde auch die Correction für den nicht erwärmten Theil des Thermometers unsicher, so daß die Temperaturbestimmungen Fehler von mehreren Graden enthalten.

Bei gewöhnlichem atmosphärischen Druck verdampft der Salmiak etwas unter  $340^{\circ}$ . Ich fand:

$t$	$p$ mm	$t$	$p$ mm
$339^{\circ}$	756	$336^{\circ}$	743
$340$	754	$341$	743
$335$	756	$340$	746

Bei dem niedrigsten Druck, welchen ich erreichen konnte (5—6 mm) war die Temperatur  $209^{\circ}$ .



Die zwischenliegenden Beobachtungen deuten, wie die graphische Darstellung zeigt, eine stetige Curve an, von derselben Gestalt, wie die Spannungscurven der Flüssigkeiten. Die gebräuchliche, von Biot herrührende Interpolationsformel

$$\lg p = a + b \alpha^r$$

gibt dieselben wieder, mit Abweichungen, welche innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen, wenn man setzt:

$$\begin{aligned} a &= 5,15790; \\ b &= -3,34598; \lg b = 0,524394; \\ \lg \alpha &= 0,9989266 - 1; \\ r &= t - 258^0,5; \end{aligned}$$

Die Formel gibt z. B.:

t	p
340 <sup>0</sup>	778,1 mm
300	259,5
260	68,7
220	13,7

Die Verdampfung des Salmiaks ist also in derselben Weise vom Drucke abhängig, wie die Verdampfung der Flüssigkeiten und es ist deshalb erlaubt, auf diesen Vorgang die bekannte Formel der mechanischen Wärmetheorie anzuwenden, welche aus der Spannungscurve die Verdampfungswärme berechnen lässt. Es ist nach dieser Formel die Verdampfungswärme R bei der vom absoluten Nullpunkt gezählten Temperatur T:

$$R = A T (s - \sigma) \frac{dp}{dt}$$

worin A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit,  $\sigma$  und s die Volume der Gewichtseinheit des verdampfenden Körpers vor und nach der Verdampfung bezeichnen. Vernachlässigt man  $\sigma$ , welches gegen s sehr klein ist, und nimmt vorläufig an, dass der Salmiak bei der Verdampfung vollständig in Ammoniak und Chlorwasserstoff zerfällt, so wird

$$s = \frac{1}{0,925 \cdot 1,293} \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{760}{p};$$

wenn die Verdampfung bei der absoluten Temperatur T unter dem Drucke p vor sich geht.

Aus der Interpolationsformel berechnet sich  $\frac{dp}{dt}$  und schliesslich erhält man für R die folgenden Werthe:

t	$\frac{dp}{dt}$	R
340 <sup>0</sup>	19,39 mm	698,9 Cal.
300	7,83	739,1 "
260	2,51	774,1 "
220	0,61	801,6 "

Marignac<sup>\*)</sup> fand die Verdampfungswärme zwischen 617 und 818, im Mittel 706 Cal.

Ist die Dichte des Salmiakdampfes grösser als die eines Gemisches von Ammoniak und Chlorwasserstoff (= 0,925), so wird  $s$  und damit auch  $R$  kleiner als oben angegeben. Bezeichnet  $d$  die grössere Dichte, so ist  $R$  mit  $\frac{0,925}{d}$  zu multiplizieren. Wäre z. B. bei der Verdampfung unter gewöhnlichem Druck  $d = 1,01$ , wie sie Deville für  $360^{\circ}$  angiebt<sup>\*\*)</sup>, so fände sich  $R = 640,0$ , statt 698,9. Will man diese Zahl nach dem Vorgang Marignac's mit der von Favre und Silbermann bestimmten Verbindungswärme vergleichen, so ist zu beachten, dass auch diese letztere vor der Vergleichung verkleinert werden muss, da die Verdampfungswärme nicht mehr die ganze Verbindungswärme enthielt, wenn bei der Verdampfung ein Theil des Salmiaks verbunden bleibt.

Die starke Zunahme der Werthe von  $R$  mit sinkender Temperatur könnte daher röhren, dass die Dichte des Salmiakdampfes mit sinkender Temperatur wächst, wie bei dem Phosphorchlorid. Da  $R$  für die kleinstmögliche Dichte berechnet ist, musste es sich in diesem Falle um so mehr zu gross finden, je niedriger die Temperatur. Indess ändert sich bei allen bis jetzt untersuchten Körpern<sup>\*\*\*</sup>) die Verdampfungswärme in demselben Sinne mit der Temperatur.

Jedenfalls bestätigt sich durch meine Untersuchung, dass die Verdampfungswärme bei dem Salmiak grösser ist, als bei irgend einem andern, bis jetzt untersuchten Körper, und nahezu gleich der Verbindungswärme von Ammoniak und Chlorwasserstoff.

Heidelberg, im April 1869.

#### 56. A. Ladenburg: Bemerkungen zur aromatischen Theorie.

Zur Erklärung der Isomeriefälle aromatischer Körper geht Kekulé von zwei Hypothesen aus, welche für die Constitution des Benzols von grösster Wichtigkeit sind und sich folgendermassen aussprechen lassen:

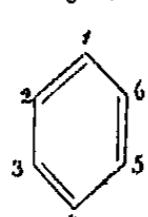
1. Die 6 Wasserstoffatome des Benzols sind gleichwerthig.
2. Jedem Wasserstoffatom des Benzols entsprechen 2 mal 2 andere, welche diesem gegenüber symmetrisch liegen, oder wenn man sich Kekulé's Ausdrucksweise bedient, so ist

<sup>\*)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 149, 354.

<sup>\*\*)</sup> Compt. rend. Bd. 56, 891.

<sup>\*\*\*</sup> Vgl. Zeuner, mech. Wärmetheorie, S. 266.

Fig. 1.



$$1.2 = 1.6.$$

$$1.3 = 1.5.$$

Schon vor mehreren Jahren hatte ich Gelegenheit, Hrn. Kekulé darauf aufmerksam zu machen, daß die von ihm gegebene, hier nebenstehende graphische Formel des Benzols der Hypothese nicht genügt, daß hier 1.2 und 1.6 ungleich sein müßten, während man über die Identität der Plätze 3 und 5 verschiedener Ansicht sein könne.

Jene beiden Propositionen werden aber durch andere Formeln erfüllt, die, soviel ich weiß, noch nicht vorgeschlagen wurden. In denselben (Fig. 2, 3 und 4) wird angenommen, daß jedes Kohlenstoffatom

Fig. 2.

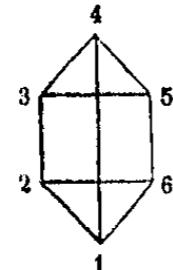


Fig. 3.

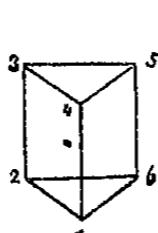
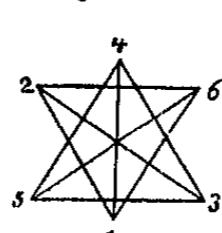


Fig. 4.



mit 3 anderen in directer Beziehung steht. Freilich zerstört diese Annahme eine der Grundlagen der Theorie aromatischer Körper, wonach diese doppelt gebundenen Kohlenstoff enthalten; nichtsdestoweniger schließt sie sich den Thatsachen fast ebensogut an, wie die Formel Kekulé's. Jene giebt uns wie diese eine Anschauung der Benzolbildung aus Acetylen; es können durch sie die Additionsproducte, wenn auch weniger elegant, erklärt werden; sie begreift ferner die Umwandlung des Benzols in die von Carius entdeckte Phenakon-säure, die Bildung von Mesitylen aus Aceton u. s. w.

Trotzdem wird man mit Recht anstehen, Kekulé's Formel, welche so ausgezeichnete Dienste leistete, mit diesen zu vertauschen, so lange die Thatsachen solches nicht verlangen, d. h. bevor die zweite Hypothese bewiesen ist. Was diese betrifft, so liegen für ihre Richtigkeit nur wenig positive Versuche vor; wir haben sie hauptsächlich deshalb adoptirt, weil bis jetzt nur 3 Isomere der Reihe  $C_6H_4AB$  bekannt sind. Gerade deshalb scheint es mir nicht ohne Interesse, zu zeigen, wie die von Hübner und Petermann entdeckten Thatsachen ein positives Argument zu ihren Gunsten liefern, sie, wie ich mich vielleicht ausdrücken darf, zur Hälfte beweisen.

Hübner und Petermann haben gezeigt, daß die der Oxybenzoësäure entsprechende Brombenzoësäure durch Einwirkung von Salpetersäure in zwei Bromnitrobenzoësäuren übergeführt wird, welche durch Reduktionsmittel dieselbe Amidobenzoësäure (Salicylsäurereihe) liefern. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die  $NO_2$ -Gruppe gleichzeitig 2 verschiedene H-Atome ersetzt, welche dem Brom gegen-

über ungleichwertig, der  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppe gegenüber symmetrisch liegen. Dadurch ist also nachgewiesen, dass entweder  $1.2 = 1.6$  oder  $1.3 = 1.5$ .

Legt man die von Kekulé gemachten Propositionen den Betrachtungen über Bestimmung des chemischen Orts zu Grunde, wie dies schon mehrfach geschehen ist, so lässt sich aus den angeführten Thatsachen ein Schluss über die Lagerung der Atome in der Paraoxybenzoësäurereihe ziehen.

Gewöhnliche Brombenzoësäure kann dann nur 1.2 oder 1.3 sein, wo 1 die Stellung der  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppe anzeigt; denn sonst lassen sich keine zwei H-Atome finden, welche gleichzeitig den beiden Bedingungen genügen, dass sie dem Carboxyl gegenüber symmetrisch, dem Brom gegenüber unsymmetrisch gestellt sind. Weiter ergibt sich, dass die  $\text{NO}_2$ -Gruppe entweder an 3 und 5 oder 2 und 4 eintritt. Da nun die entstehende Amidosäure mit Anthranilsäure identisch gefunden wurde, so wird man schliesslich dazu geführt, die Stellung der Paraoxybenzoësäure durch 1.4 auszudrücken, ein Resultat, welches mit den von Gräbe und Baeyer aus anderen Thatsachen gefolgerten Ansichten überereinstimmt.

#### 57. H. L. Buff: Einige Bemerkungen zur Affinitätslehre.

Ueber die chemische Affinität sind in neuerer Zeit namentlich zwei verschiedene Auffassungsweisen in den Vordergrund der Betrachtung getreten.

Nach der einen Anschauung ist die Affinität der Atome stets eine constante Größe, während sie nach der anderen auch veränderlich sein kann.

Jene Lehre, die der absoluten Atomigkeit, stützt sich darauf, dass die meisten Verbindungen, deren Gas- oder Dampfdichte bestimmt werden konnte, die Auslegung zulassen, in ihnen seien die Elemente mit constanten Verwandtschaftseinheiten wirksam.

Zu dieser Auslegung hat das Studium der Verbindungen des Kohlenstoffs geführt. Die Atome dieses Elementes besitzen nämlich, wie man nach und nach in den letzten Jahrzehnten erkannt hat, ein ausgeprägtes Vermögen, sich zu Ketten zu vereinigen, wodurch das Entstehen der so zahlreichen Verbindungen des Kohlenstoffs sich erklärt. Indem man nun die Erkenntniss, zu welcher das Studium der Kohlenstoffverbindungen geführt hat, verallgemeinerte, kam man zu der Annahme, das Gesetz der multiplen Proportionen sei ausschliesslich durch das Ketten bildende Vermögen mehrwerthiger Atome zu erklären.

Die Annahme, dass mehrwerthige Atome sich zu Ketten vereinigen können, ist ohne Zweifel außer beim Kohlenstoff, dem vornehmsten

der Ketten bildenden Elemente, auch noch bei vielen anderen Elementen zulässig, so namentlich beim Aluminium, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel und den Platinmetallen. Aber es ist nicht möglich, das Gesetz der multiplen Proportionen ausschließlich durch diese Annahme zu erklären. Selbst für gasförmige Verbindungen ist diese Annahme nicht unbedingt zulässig, indem das Vorkommen von Kohlenoxyd neben Grubengas und von Stickoxyd neben Ammoniak mit der Lehre von der absoluten Atomigkeit sich in keiner Weise vereinigen lässt.

Die öfters gebrauchte Ausdrucksweise, Kohlenoxyd und Stickoxyd seien unvollständig gesättigte, mit Lücken behaftete Verbindungen, giebt zu, dass in diesen Körpern der Kohlenstoff nicht mit vier und der Stickstoff nicht mit drei Affinitäten wirksam angenommen werden könne, sucht daneben aber die Annahme absoluter Atomigkeit bei diesen Elementen durch Unklarheit zu retten.

Der Fundamentalsatz der Lehre von der absoluten Atomigkeit, „dass in den auf Grund ihrer Dampfdichte unzweifelhaft aus einheitlichen Molekülen bestehenden Körpern die Valenz der Atome eine constante Grösse sei“<sup>\*)</sup>), ist also nicht zutreffend. Wenn er aber auch zutreffend wäre, so würde zur Entscheidung der Frage, welches die Valenz der Atome sei, doch noch sehr viel fehlen, indem es an einer Methode zur Bestimmung der Valenz derjenigen Elemente, welche keine flüchtigen Verbindungen bilden, gänzlich mangelt, wenn lediglich die Resultate von Dampfdichte-Bestimmungen bei der Feststellung der Valenz der Atome und der Moleculargrösse ihrer Verbindungen zur Benutzung kommen dürfen.

Die der Lehre von der absoluten Atomigkeit entgegenstehende Auffassungsweise, nach welcher die Atome der meisten Elemente ihre Valenz wechseln können, legt bei der Bestimmung der Valenz der Atome und der Moleculargrösse der Verbindungen ebenfalls das grösste Gewicht auf die Resultate von Dampfdichte-Bestimmungen, sie berücksichtigt daneben aber auch im vollen Umfange die sonstigen physikalischen Eigenschaften der Körper, und namentlich ihr chemisches Verhalten.

Dem Gründer der atomistischen Lehre, John Dalton, verdanken wir auch die ersten Anfänge der Lehre vom Wechsel in der Valenz. Derselbe führte nämlich das Gesetz der multiplen Proportionen auf die Annahme zurück, dass sich ein oder auch mehrere Atome eines Elementes mit einer wechselnden Anzahl anderer elementarer Atome vereinigen könnten. Berzelius theilte diese Auffassungsweise, welche er weiter ausbildete, und sie herrschte unbestritten, bis die Lehre von der absoluten Atomigkeit auftrat.

Von den einfachen Verbindungsverhältnissen der meisten Elemente

<sup>\*)</sup> Wichelhaus, Ann. d. Chem. VI. Suppl. S. 257.

macht Kohlenstoff eine auffallende Ausnahme. Dieselbe wurde nach und nach erklärt durch das Gesetz der Substitution von Resten an die Stelle von Atomen in Verbindungen, oder wie ein neuerer und allgemeinerer Ausdruck sagt, durch kettenförmige Bindung der Kohlenstoffatome.

Diese Erkenntnis führte endlich, wie schon erwähnt, zur Lehre von der absoluten Atomigkeit, welche sich als ein Rest der starren Typen, einer eben erst überwundenen Anschauungsweise, betrachten lässt.

Im Kampfe mit dieser neueren Lehre ist dann die ältere zur grösseren Klarheit entwickelt worden, und zur Bezeichnung der veränderlichen Grösse der Affinität wurde der Ausdruck Wechsel in der Valenz eingeführt.

Das Gesetz der multiplen Proportionen erklärt sich nach der einen Ansicht also lediglich durch kettenförmige (und mehrfache) Bindung mehrwerthiger Atome, während es sich nach der anderen Anschauungsweise nur in gewissen Fällen durch kettenförmige (und mehrfache) Bindung, und in anderen Fällen durch Wechsel in der Valenz der Atome erklärt.

Zur Erkenntnis der Valenz solcher Elemente, welche keine Verbindungen bilden, deren Dampfdichte bestimmt werden kann, sehen wir uns in erster Linie auf die Betrachtung ihres chemischen Verhaltens angewiesen. Daneben liefert uns das chemische Verhalten derjenigen Elemente, welche isomorph mit dem Elemente sind, dessen Valenz bestimmt werden soll, werthvolle Anhaltspunkte. Und diese erlangen namentlich dann eine grosse Bedeutung, wenn die Dampfdichte von Verbindungen solcher isomorphen Elemente bekannt ist. Dies wird durch ein Beispiel klar werden. Bekanntlich bilden die Elemente der Magnesium-Gruppe zahlreiche isomorphe Verbindungen. Zu dieser Gruppe gehört Zink, und man kennt die Dampfdichte einiger Verbindungen dieses Metalls. Dasselbe ist darnach zweiwerthig. Man folgert nun, daß die übrigen Elemente dieser Gruppe von Metallen ebenfalls bivalent auftreten können. Gestützt wird diese Folgerung dadurch, daß die isomorphen Verbindungen der Metalle der Magnesium-Gruppe sich in einigen Beziehungen auch chemisch ähnlich verhalten.

Wie uns die Dampfdichte, das chemische Verhalten und der Isomorphismus leiten bei der Bestimmung der Moleculargrösse von Verbindungen, und zur Erkenntnis derjenigen Valenz, welche die herrschende bei gewissen Elementen zu sein scheint, so dienen sie uns auch zur Erkenntnis des Wechsels in der Valenz.

Das spec. Gewicht des Kohlenoxyds zeigt uns, daß Kohlenstoff, welcher in den meisten Verbindungen mit vier Affinitäten wirksam ist, auch zweiwerthig auftreten kann. Stickoxyd lässt uns Bivalenz beim Stickstoff erkennen. Eisen und Mangan sind als Glieder der Magne-

sium-Gruppe bivalent; als quadrivalente Metalle bilden sie mit Aluminium und Chrom eine andere Gruppe, welche gleichfalls viele chemisch ähnliche und isomorphe Verbindungen liefert.

Das chemisch ähnliche Verhalten isomorpher Verbindungen, in welchen die von einander verschiedenen Bestandtheile nach unserer Annahme gleiche Anzahl von Verwandtschaftseinheiten bethätigen, verdient unsere ganze Aufmerksamkeit. Es zeigt uns nämlich, wie mit dem Wechsel in der Anzahl der thätigen Affinitäten auch Veränderung in der chemischen Qualität der Atome verbunden zu sein scheint. Die Verbindungen des zwei-, vier- und sechswertigen Eisens können bekanntlich leicht in einander übergeführt werden, aber in ihrem chemischen Verhalten sind sie sehr verschieden. Hierin stehen sie entschieden weiter von einander ab, als die entsprechenden Verbindungen der bivalenten Metalle Eisen, Mangan, Zink, Magnesium etc., oder der quadrivalenten Metalle Eisen, Mangan, Aluminium und Chrom, oder endlich der sechswertigen Elemente Eisen, Mangan, Chrom, Tellur, Selen und Schwefel.

Diese Verhältnisse können lediglich darauf beruhen, dass die analogen Verbindungen der verschiedenen Elemente gewisse Bestandtheile in gleicher Menge enthalten, oder auch mit darauf, dass mit der Veränderung der Valenz der Atome ihre chemische Qualität Umänderung erleidet.

Durch diese Betrachtungen werden wir zum tiefsten Grunde der Verschiedenheit in der Auffassungsweise der chemischen Affinität von den Anhängern der absoluten Atomigkeit einerseits und denjenigen der wechselnden Valenz andererseits geführt.

Nach der einen Auffassungsweise ist „die chemische Verwandtschaftskraft im Grunde nichts anderes als die reine Anziehungskraft und sie ist so zu sagen von derselben mechanischen Beschaffenheit wie die Schwerkraft.“ Hiernach muss die Affinität der Atome so unveränderlich wie ihr Gewicht sein. Nach der anderen Auffassungsweise aber ist die chemische Affinität nur eine Form der Kraft, welche vielfach als Bewegung erkannt wird, und sie ist, wie alle diese Bewegungsarten, veränderlich. Veränderung in der Menge der chemisch thätigen inneren Arbeit dürfte dann aber auch wohl Veränderung in der chemischen Qualität der Atome bedingen.

Vielleicht finden wir, wenn wir das tiefe Geheimnis des Wesens der chemischen Affinität erkennen, dass sie eine, je nach der Anzahl der thätigen Verwandtschaftseinheiten, mehr oder weniger gehemmte Bewegung der Atome ist.

Zu dieser Vorstellung führt das Auftreten von Wärme beim Statthaben chemischer Vereinigung — Verwandlung mechanischer Bewegung in Wärme — das, wie es scheint, geringere spec. Vol. flüssiger Verbindungen hochwerthiger Elemente, und die geringere spec. Wärme

solcher Verbindungen im festen Zustande\*); ferner auch die Zersetzung chemischer Verbindungen bei Erhöhung der Temperatur oder Erniedrigung des Druckes, wodurch die Kraft, welche die Bewegung der Atome in den zusammengesetzten Molekülen zu hemmen scheint — die Affinität — überwunden werden kann.\*\*)

Der Idee, dass mit Wechsel in der Valenz der Atome Veränderung ihrer chemischen Natur verbunden sein könnte, habe ich vor einigen Jahren einen leisen Ausdruck gegeben.\*\*\*) Mit großer Kühnheit tritt nun Blomstrand in seiner Schrift: „Die Chemie der Jetzzeit“ für diese Vorstellung in die Schranken. Ihm sind die wechselnde Sättigungscapacität der Atome der meisten Elemente und der Gegensatz des Positiven und Negativen bei den Elementen und ihren Verbindungen besonders wichtige Eigenschaften der Materie, und er sucht durch zahlreiche, den verschiedensten Gebieten der Wissenschaft entnommene Beispiele innige Beziehungen zu zeigen, welche statthaben zwischen dem electrochemischen Gegensatze und dem Gesetze der Sättigung. Nach seiner Auffassung bestimmt das Streben zur Ausgleichung der chemischen Gegensätze vor Allem den Verlauf der Reactionen; als äußere Impulse zur Hebung oder Erniedrigung der Sättigungscapacität wirken also in der Mehrzahl von Fällen Säuren und Basen. Positive Radicale rufen sauerstoffreichere negative hervor, und umgekehrt. Im Streben zur Bildung neutraler Verbindungen erkennt Blomstrand eine Erklärung der prädisponirenden Verwandtschaft.

Als ein prägnantes Beispiel zur Erläuterung dieser Vorstellungen führe ich einige Bemerkungen Blomstrand's über Stickstoff an.

„Die eigenthümlich unbestimmte Natur dieses merkwürdigen Grundstoffes spricht sich besonders eben darin aus, dass er, an und für sich sehr indifferent, ebensowohl mit Wasserstoff wie mit Sauerstoff gut characterisirte Verbindungen giebt; deshalb im höchsten Grade interessant, weil sich zwei von ihnen vollständig, jene (mit H) auf der positiven, diese (mit O) auf der negativen Seite entsprechen.  $H \cdot O \cdot NO_2$  nimmt unter den Säuren denselben Platz ein, wie  $H_4N \cdot O \cdot H$  unter den Basen.“

\* ) Geringeres spec. Vol. flüssiger Verbindungen hochwerthiger Atome erklärt sich, wenn diese Atome eine engere Bewegungssphäre besitzen, als geringwerthige Atome; und hierdurch würde sich auch die geringere spec. Wärme solcher Verbindungen im festen Zustande erklären, indem zur Erreichung gleicher Geschwindigkeit der Bewegung (also gleicher Temperatur) bei enger Bewegungssphäre eine geringere Menge Wärme nötig ist, als bei weiter Bewegungssphäre.

\*\*) Für die Veränderlichkeit der chemischen Verwandtschaftskraft in quantitativer Beziehung spricht namentlich auch das Vorkommen von freien Atomen (Hg und Cd), deren thätige Affinität = 0 ist. Vielleicht würden eingehende Untersuchungen über alle Vorgänge bei der Verdampfung und Condensation von Hg, und bei der Zersetzung seiner Verbindungen durch bloßes Erhitzen wichtige Aufschlüsse über die Natur der chemischen Affinität geben.

\*\*\*) 1866. Grundlehren der theoretischen Chemie. S. 187.

„Der Stickstoff giebt uns also das seltene Beispiel eines Körpers, der nicht nur durch positive, sondern auch durch negative Impulse eine erhöhte Sättigungscapacität erlangen kann. Es fehlt ihm die Fähigkeit, mit voller Kraft, wie das Chlor negativ, oder wie das Kalium positiv zu wirken. Nicht einmal die viel schwächere, wenn doch immer noch gut markirte Wirksamkeit des einatomigen Wasserstoffs steht ihm zu Gebote. Möglicherweise ist sogar im Oxydul,  $N_2O$ , die Einatomigkeit nur scheinbar da. Aber ein genügender Ersatz ist gegeben, indem er sich zur Fünfatomigkeit hebend, mit Wasserstoff und Sauerstoff Verbindungen hervorbringen kann, die uns, wie das kau-  
stische Ammoniak, die Salpetersäure und der Ammoniumsalpeter, Bei-  
spiele der seit alter Zeit bekannten drei Hauptfamilien der chemischen  
Substanzen, der Basen, Säuren und Salze darbieten.“

„Wie die Alkalien die Salpeterbildung bedingen, so wird die Ent-  
stehung des Ammoniaks durch Säuren erleichtert.“

In diesen Ideen Blomsstrand's begrüsse ich einen weiteren Schritt  
zur näheren Erkenntniß der von mir schon\*) hervorgehobenen Bedeu-  
tung des Wechsels in der Valenz für das Entstehen und Vergehen  
chemischer Verbindungen.

#### 58. C. Rammelsberg: Ueber die Bildung von Perjodaten aus Jodüren durch Superoxyde.

Im Anschluß an frühere Mittheilungen über das Verhalten der  
Perjodate in höheren Temperaturen\*\*) will ich hier einige weitere  
Beobachtungen zusammenstellen, zuvörderst aber das Verhalten einiger  
Jodate besprechen.

Jodsaures Kali,  $KJ O^3$ , zersetzt sich ohne Freiwerden von  
Jod und ohne Bildung von Perjodat in irgend einer Periode des Pro-  
cesses.

Jodsaures Natron,  $NaJ O^3$ , hingegen entwickelt stets Jod-  
dämpfe, es hinterläßt also nicht blos Jodnatrium, sondern einen alka-  
lischen Rückstand. Nach längerem Schmelzen erhält man statt 75½%  
 $NaJ$  nur 62 — 64% einer Substanz, welche  $Na^4 J^8 O$ , d. h. 6  $NaJ$ ,  
 $Na^2 O^2$ , ist, in Wasser sich leicht auflöst, von allen Säuren unter  
Jodabscheidung zersetzt wird, bei der Einwirkung des Wassers aber  
keine Bildung von Perjodat zeigt. Harcourt erhielt direct aus Jod  
und  $Na^2 O^2$  die Verbindung  $Na^2 J^2 O$ , welche sich gegen Säuren  
ebenso verhält.

Die normalen Perjodate von Kalium, Natrium und  
Silber verwandeln sich in der Hitze zuerst vollständig in Jodate.

\*) 1865. Ann. d. Chem. 4. Suppl. S. 167.

\*\*) Diese Berichte Jahrg. I, S. 131.

Das Kali- und Natronsalz, bei  $200^{\circ}$  noch unverändert, erleiden diese Zersetzung bei  $250-300^{\circ}$ , das Silbersalz (das orangerothe  $\text{Ag J O}^4$ ) ist bei  $175^{\circ}$  weises  $\text{Ag J O}^3$ . Diese Zersetzung beginnt aber schon weit früher, und hat Fernlund zu dem Irrthum veranlaßt, in diesem Salze ein Mol. Wasser anzunehmen.

Ich will hier nicht auf das Verhalten des halbüberjodsäuren Natrons,  $\text{Na}^4 \text{J}^2 \text{O}^9$ , zurückkommen, dessen Glührückstand  $\text{Na}^4 \text{J}^2 \text{O}^3$ , wie ich früher gezeigt habe, als  $2 \text{Na J} + \text{Na}^2 \text{O}^3$  betrachtet werden muß, ich erinnere nur daran, daß durch die Einwirkung des Wassers eine theilweise Umsetzung beider unter Bildung von fünfel Perjodat,  $\text{Na}^5 \text{J O}^6$ , stattfindet. Und da beim Erhitzen von  $\text{Na}^4 \text{J}^2 \text{O}^9$  zuerst  $\text{Na J O}^3$  entsteht, so liegt es nahe, jenes als  $2 \text{Na J O}^4 + \text{Na}^2 \text{O}$  zu denken, und anzunehmen,  $2 \text{Na J O}^3$  reagiren unter Verlust von  $4 \text{O}$  auf  $\text{Na}^2 \text{O}$ , welches dabei in  $\text{Na}^2 \text{O}^3$  verwandelt wird.

Das entsprechende Lithionsalz,  $\text{Li}^4 \text{J}^2 \text{O}^9$ , welches beim Erhitzen unter Jodverlust in  $\text{Li}^5 \text{J O}^6$ , d. h.  $\text{Li J} + 2 \text{Li}^2 \text{O}^3$  übergeht, verhält sich vollkommen analog dem Barytsalz,  $\text{Ba}^3 \text{J}^2 \text{O}^9$ , und man wird sich erinnern, daß auch der jodsäure Baryt genau daselbe Product, nämlich  $\text{Ba}^5 \text{J}^2 \text{O}^{12}$  bildet, einen Körper, der gegen Reagentien sich wie fünfelüberjodsaurer Baryt verhält, in der That aber als  $\text{Ba J}^2 + 4 \text{Ba O}^3$  betrachtet werden muß, was dadurch fast als bewiesen erscheint, daß ein erhitztes Gemenge von  $\text{Ba J}^2$  und  $\text{Ba O}^3$  durch Behandeln mit Wasser ebenfalls  $\text{Ba}^5 \text{J}^2 \text{O}^{12}$  giebt, die Bildung von Perjodaten durch die Einwirkung von Superoxyden auf Jodüre mithin nachgewiesen ist.

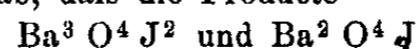
Diese Thatsachen haben mich veranlaßt, die Wirkung des Jods auf Baryt und Baryumsuperoxyd zu untersuchen. Leider glückte es nicht, reines  $\text{Ba O}$  zu erhalten, denn das Product des Glühens vom Nitrat war immer  $\text{Ba}^3 \text{O}^4$ , sehr wahrscheinlich eine bestimmte Verbindung,  $2 \text{Ba O} + \text{Ba O}^2$ .

Erhitzt man diese Substanz mit einem Jodüberschuss, so erhält man eine gelbliche Masse.

Die Erscheinungen sind dieselben, wenn man reines  $\text{Ba O}^2$  anwendet.

Wasser zieht aus den Producten  $\text{Ba J}^2$  und  $\text{Ba O}$  aus, der weiße unlösliche Theil aber hat wieder die Zusammensetzung  $\text{Ba}^5 \text{J}^2 \text{O}^{12}$ , d. h. er verhält sich gegen Reagentien wie fünfelüberjodsaurer Baryt, oder wie der Glührückstand von jodsarem oder überjodsarem Baryt.

Die Analyse ergab, daß die Producte



sind, und die Wirkung des Wassers durch die Gleichungen:

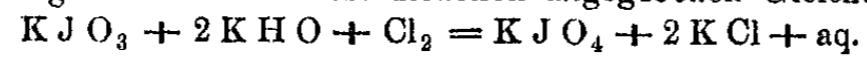
$$4 \text{Ba}^3 \text{O}^4 \text{J}^2 = \begin{cases} 4 \text{Ba O} \\ 3 \text{Ba J}^2 \\ \text{Ba}^5 \text{J}^2 \text{O}^{12} \end{cases}$$

$$16 \text{ Ba}^2 \text{O}^4 \text{J} = \begin{cases} 4 \text{ BaO} \\ 3 \text{ BaJ}^2 \\ 5 \text{ Ba}^5 \text{J}^2 \text{O}^{12} \end{cases}$$

ausgedrückt wird. Hinsichtlich ihrer wahren Natur bin ich entschieden der Meinung, dass diese Körper aus Jodür und Superoxyd bestehen, also  $\text{BaJ}^2$ ,  $2 \text{BaO}^2$  und  $\text{BaJ}^2$ ,  $\text{BaO}^2$ ,  $2 \text{BaO}^3$  sind.

### 59. J. Philipp: Ueber die Bildung der Perjodate.

Im Anschluss an die Arbeiten des Hrn. Prof. Rammelsberg unternahm ich einige Versuche, die hauptsächlich den Zweck hatten, die Vorgänge bei der Bildung der Perjodate aus den Jodaten mittelst Chlor näher kennen zu lernen. Zunächst wurde in eine Auflösung von Kaliumjodat ohne Zusatz von freiem Kali Chlor geleitet; es bildete sich hierbei zwar Perjodat, jedoch nur äußerst wenig, so dass nach einer Bestimmung, die Hr. Prof. Rammelsberg ausführte, nur 3,6% des Jodats in Perjodat verwandelt wurden. Eben derselbe hatte auch die Producte untersucht, die sich bilden, wenn man in eine Auflösung von Kaliumjodat bei Gegenwart von freiem Kali Chlor leitet. Nach der gewöhnlich für diese Reaction angegebenen Gleichung:

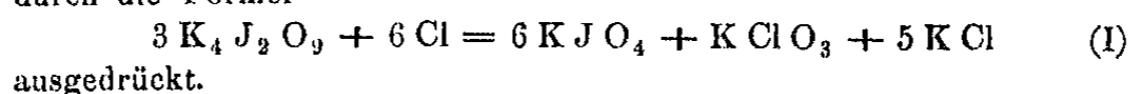


müsste 1 Mol. des Jodats gerade 1 Mol. des Perjodats, d. h. 100 Theile von jenem, 107 Theile von diesem liefern, und die Flüssigkeit müsste lediglich Chlorkalium enthalten. Dies Resultat lässt sich jedoch nicht erreichen; es bildet sich stets chlorsaures Kali und die Ausbeute an überjodsaurer Kalium entsprach in einem Versuche nur 64% des jodsauren Salzes oder etwa  $\frac{1}{4}$  der berechneten Menge.

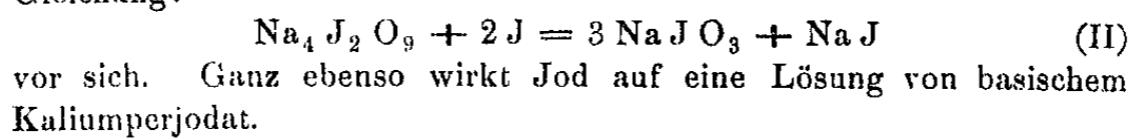
Bei wiederholten Versuchen, die ich selbst nach dieser Richtung anstellte, erhielt ich nie die theoretische Ausbeute, und namentlich bei der Bildung des fast unlöslichen basischen Natriumperjodats untereinander ganz bedeutend abweichende Resultate. Dies veranlafste mich, die gegenseitige Wirkung der Körper, die hier auftreten, näher zu studiren, wobei ich mein Augenmerk auch auf einige Reactionen der Perjodate, die sich unmittelbar anschliesen, richtete. —

Chlor wirkt auf die Lösungen von neutralen Perjodaten nicht ein, was sich schon aus der Darstellungsmethode derselben ergiebt, eben-sowenig Jod. Wenn man dagegen Jod mit den Lösungen neutraler Perjodate auf  $160^\circ$  erhitzt, so wird dasselbe zu Jodsäure oxydirt, während die Perjodate zu Jodaten reducirt werden. Ueberhaupt sind die Lösungen der Perjodate bei dieser Temperatur starke Oxydationsmittel, so dass Mangan- und Wismuthverbindungen durch sie höher oxydirt werden.

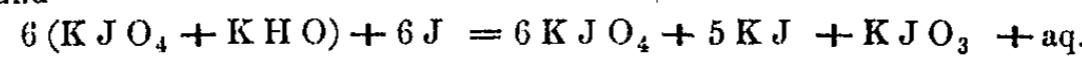
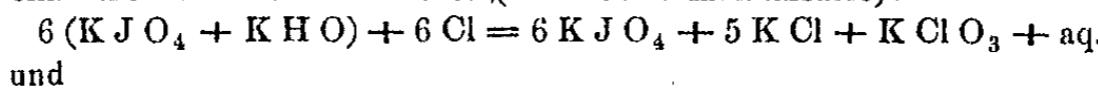
Wichtiger ist die Einwirkung von Chlor und Jod auf die basischen Perjodate. Wenn man basisches Natriumperjodat mit Wasser kocht und Chlor durch dieses leitet, so erhält man nach einiger Zeit eine Lösung, die neutrales Natriumperjodat, Chlornatrium und Natriumchlorat enthält. Dies ist der Grund, warum bei den Darstellungen des Natriumperjodats eine so verschiedene Ausbeute erhalten wurde. Man muß daher einen Ueberschuss an Chlor vermeiden oder wenn dieser vorhanden ist, aus dem Filtrat durch Zusatz von kaustischem Natron und Kochen der Lösung den Rest des Perjodats ausfällen. Die Wirkung von Chlor auf das leicht lösliche basische Kaliumperjodat ist ähnlich, es schlägt sich das schwerer lösliche neutrale Salz nieder, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorkalium und Kaliumchlorat. Der Vorgang, den ich bei dem Kaliumsalze genauer verfolgt habe, wird durch die Formel



Scheinbar eine andere ist die Einwirkung von Jod auf die basischen Perjodate der Alkalien. Wenn man Wasser, in welchem sich basisches Perjodat und Jod befindet, kocht, so erhält man nach kurzer Zeit eine klare Lösung, die jetzt jedoch nur Natriumjodat und Jodnatrium enthält, und zwar geht die Reaction ganz glatt nach der Gleichung:



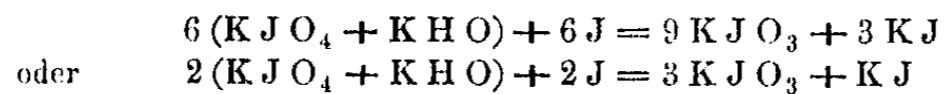
Schreibt man die Gleichungen I und II auf diese Weise, so scheint auf den ersten Augenblick kein Grund für jede einzelne dieser eigenthümlichen Reactionen ersichtlich, noch läfst sich eine Analogie in dem Verhalten von Chlor und Jod gegen die basischen Perjodate erkennen. Vollkommen klar wird aber das Verhältnis, wenn man den basischen Perjodaten die Formel  $\text{RJO}_4 + \text{RHO}$  giebt. Alsdann wirkt das Chlor resp. Jod nur auf das Alkali in der bekannten Weise ein. Es bilden sich zunächst (z. B. beim Kaliumsalze):



Bei der Einwirkung von Chlor bleibt die Zersetzung in diesem Stadium stehen, bei der Zersetzung durch Jod ist dies nicht möglich, weil Jodkalium und Kaliumperjodat in Lösung nicht nebeneinander bestehen können, eine Thatsache, die zuerst H. Rose beobachtete. Wenn man die Lösungen von Kalium- oder Natriumperjodat und Jodkalium mischt, so scheidet sich Jod aus, und nach mehrtägigem Stehen ist, wenn man einen Ueberschuss von Jodkalium genommen hat, sämmtliches Perjodat in Jodat verwandelt. Die Thatsache, daß die Lösungen

von neutralen Perjodaten in der Kälte Ozon entwickeln, liefert die Erklärung für diese Reaction. Erwärmt man das Gemenge der Lösungen, so löst sich das etwa ausgeschiedene Jod mit der größten Leichtigkeit wieder auf und die Flüssigkeit entfärbt sich. Ebenso findet, wenn man die kochenden Lösungen von Kaliumperjodat und Jodkalium mischt, keine Jodausscheidung statt, indessen tritt eine glatte Zersetzung ein, die der Gleichung  $3 \text{KJO}_4 + \text{KJ} = 4 \text{KJO}_3$  entspricht. Auch wenn man Jodkalium und Kaliumperjodat trocken zusammenreibt und schwach erwärmt, wirken sie aufeinander unter Feuererscheinung ein, wodurch die Thatsache erklärt wird, daß man durch Erhitzen der Jodate der Alkalien keine Perjodate erhält, da die gleichzeitig entstehenden Salze Jodkalium und Kaliumperjodat sofort auf einander einwirken würden.

Bei der Zersetzung des basischen Kaliumperjodats durch Jod müssen sich daher  $6 \text{KJO}_4$  und  $2 \text{KJ}$  zu  $8 \text{KJO}_3$  umsetzen und wir erhalten alsdann:



Bekanntlich erhält man bei der Darstellung des Natriumperjodats stets das basische Salz, bei der des Kaliumperjodats stets das neutrale. Als alleiniger Grund für dieses abweichende Verhalten, wird die verschiedenartige Löslichkeit der Perjodate der Alkalien angegeben. Es findet jedoch wohl eine umfassendere Erklärung in der Annahme, daß sich auch bei der Bildung des Kaliumperjodats zunächst das basische Salz bildet, das erst durch einen Ueberschuß von Chlor in der angegebenen Weise zerlegt wird. Mit der Prüfung resp. Bestätigung dieser Annahme, die eine ziemlich complicirte Bildungsgleichung des  $\text{KJO}_4$  erfordert, bin ich augenblicklich noch beschäftigt. Es wird durch sie die jedesmalige Bildung des Kaliumchlorats, sowie die in vielen Fällen, wenn man nicht einen Ueberschuß von freien Kali genommen hat, erzielte geringe Ausbeute an Perjodat erklärt und endlich die Ähnlichkeit zwischen den anscheinend verschiedenen Vorgängen bei der Bildung des basischen Natrium- und neutralen Kaliumperjodats demonstriert; es bilden sich in beiden Fällen zunächst die basischen Perjodate der Alkalien und erst bei längerer Einwirkung des Chlors die normalen, und zwar wird sich das letztere bei dem Kaliumsalze mit der größten Leichtigkeit bilden, während zur Ueberführung des basischen Natriumsalzes in neutrales wegen seiner Schwerlöslichkeit ein anhaltendes Durchleiten von Chlor und Kochhitze erforderlich ist.

## 60. A. W. Hofmann: Zur Kenntnis des Methylaldehyds.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Unter diesem Titel habe ich vor anderthalb Jahren (am 14. October 1867) der Berliner Akademie der Wissenschaften\*) einige Beobachtungen mitgetheilt, welche gelegentlich eines Vorlesungsversuches über die Oxydation des Methylalkohols angestellt worden sind. Ich hatte nämlich gefunden, dass sich beim Austreffen eines mit Holzgeistdämpfen beladenen Luftstroms auf einer glühenden Platinspirale ein Körper bildet, den ich seiner Entstehungsweise und seinen Eigenschaften nach als den Aldehyd der Methylreihe ansprechen zu dürfen glaubte. Diese Auffassung stützte sich, da es mir nicht gelungen war, den in Rede stehenden Körper im reinen Zustande zu isoliren, zumal auf seinen leichten Uebergang in Ameisensäure sowie in eine schön krystallisirte Schwefelverbindung von der Formel  $\text{CH}_2\text{S}$ , welche sich ihrer Zusammensetzung nach als ein Sulfaldehyd der Methylreihe darstellte.

Meine Mittheilung schloß mit den Worten:

„Ich habe die Absicht, bei eintretender Winterkälte die beschriebenen Methylaldehyde etwas genauer zu erforschen. Zunächst wird es nothwendig sein, den sauerstoffhaltigen Körper zu isoliren, um seine Dampfdichte zu nehmen, denn es könnte hier möglicherweise ein Aldehyd von höherem Molekulargewichte vorliegen. Es verdient ferner bemerkt zu werden, dass ein Körper von der Zusammensetzung  $\text{CH}_2\text{S}$ , dessen Eigenschaften, soweit dieselben bekannt sind, von denen der oben beschriebenen Verbindung nicht sehr wesentlich abweichen, bereits vor einigen Jahren von Hrn. Aimé Girard durch die Einwirkung des Wasserstoffs auf den Schwefelkohlenstoff erhalten, bis jetzt aber als Aldehydabkömmling nicht aufgefahrt worden ist. Vergleichende Versuche müssen entscheiden, ob beide Körper identisch sind.“

In ganz ähnlichem Sinne hatte ich mich schon früher in einem am 30. September der „Royal Society“ in London vorgelegten Aufsatze\*\*) ausgesprochen.

„Eine eingehendere Erforschung des Methylalkohols und seiner Abkömmlinge,“ so schließt der Aufsatz, „bleibt noch auszuführen. Es ist absolut nothwendig, die Sauerstoffverbindung zu isoliren und ihre Dampfdichte zu nehmen, damit auf diese Weise ihr Molekulargewicht festgestellt werde. Wenn man bedenkt, mit welcher Leichtigkeit sich die Aldehyde polymerisiren, so wirft sich die Frage auf, ob der bei der langsamten Verbrennung des Methylalkohols gebildete Aldehyd durch die Formel  $\text{CH}_2\text{O}$  oder ein Multiplum dieser Formel ausgedrückt wird. Eine ähnliche Bemerkung gilt auch für den geschwefelten Ab-

\*) Hofmann, Monatsberichte 1869, S. 665.

\*\*) Hofmann, Proceedings of the R. Soc. Vol. XVI. S. 166.

kömmling desselben. Es verdient erwähnt zu werden, dass eine mit dem Methylaldehyd isomere Verbindung, das Dioxymethylen  $C_2H_4O_2$  des Hrn. Butlerow, bereits bekannt ist, und dass auch eine Schwefelverbindung von der Zusammensetzung  $CH_2S$  von Hrn. Aimé Girard dargestellt worden ist.“

Für die Wahrscheinlichkeit der Identität des bei der Oxydation des Methylalkohols entstehenden Körpers und der aus demselben abgeleiteten Schwefelverbindung beziehungsweise mit dem Dioxymethylen des Hrn. Butlerow und dem schwefelhaltigen Reductionsproduct des Hrn. Aimé Girard hat sich auch später (28. Januar 1868) Hr. Geuther \*) ausgesprochen, dem meine schon früher in diesem Sinne gemachten Andeutungen unbekannt geblieben waren.

Da die hier vorliegende Frage durch Versuche, die ich in neuerer Zeit angestellt habe, zu einem zeitweiligen Abschluss gekommen ist, so möchte ich einigen kurzen Bemerkungen über diesen Gegenstand, die ich der Gesellschaft \*\*) schon früher vorgelegt habe, noch eine Erweiterung geben.

Die ersten Versuche, den Methylaldehyd aus dem rohen Product abzuscheiden, welches sich beim Ueberleiten von Luft und Holzgeistdämpfen über eine glühende Platinspirale bildet, schlugen gänzlich fehl. Destillirt man dieses Product selbst bei sehr gelinder Temperatur, so hat man schliesslich einen Theil des Silbersalze reducirenden Körpers in dem Destillate, einen anderen Theil in dem Rückstande der Operation. Auf den Siedepunct der Flüssigkeit (Wasser und Holzgeist) scheint die Gegenwart des in derselben aufgelösten Methylaldehyds ohne allen Einfluss zu sein.

Zu einem etwas besseren Ergebniss gelangte man, als eine grössere Menge des Rohproducts unter dem Recipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure verdampft wurde. In diesem Falle blieb eine kleine Quantität einer gelblich weissen, amorphen Substanz zurück, deren Menge indessen gar nicht im Verhältniss zu dem Volum und der Concentration der angewendeten Flüssigkeit stand.

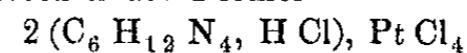
Diese Substanz zeigte im Wesentlichen die Eigenschaften, die Hr. Butlerow \*\*\*) dem Dioxymethylen beilegt. Namentlich erwies sich dieselbe, obwohl durch Verdampfen einer wässrig alkoholischen Lösung erhalten, dennoch in Wasser und Alkohol, ebenso in Aether unlöslich. Um mit Sicherheit zu entscheiden, ob hier derselbe Körper vorlag, welchen Hr. Butlerow unter den Händen gehabt hatte, wurde die durch Oxydation des Holzgeistes erhaltene Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt und gleichfalls *in vacuo* abgedampft. Enthielt dieselbe Dioxy-

\*) Geuther, Zeitschrift für Chemie, N. F. IV, 159.

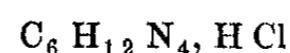
\*\*) Hofmann, Berichte 1868, S. 198.

\*\*\*) Butlerow, Ann. Chem. Pharm., CXI, 242.

methylen, so müste die charakteristische unter dem Namen Hexamethylenamin von Hrn. Butlerow\*) beschriebene Verbindung erhalten werden. Beim Eindampfen verwandelt sich die Flüssigkeit allmählich in einen braunen Syrup, aus dem sich in der That nach längerem Stehen farblos durchsichtige, sehr gut ausgebildete Rhomboeder von grossem Glanze absetzten, welche alle Eigenschaften des Hexamethylenamins besaßen, wie sie Hr. Butlerow beschreibt: Löslichkeit in Wasser, geringere Löslichkeit in Alkohol, Unlöslichkeit in Aether, eigenthümlicher, wenig angenehmer Geruch nach Methylamin, Bildung eines krystallisirenden Chlorids und eines blaßgelben, schwach krystallinischen Platinsalzes. Durch die Güte des Hrn. Butlerow war ich in den Stand gesetzt, die so gebildete Base mit dem von ihm dargestellten Hexamethylenamin zu vergleichen. Um indessen jeden Zweifel zu verbannen, wurde das Platinsalz der Base analysirt. Die erhaltenen Platinprocente entsprechen der Formel



welche den untersuchten Körper als das Platinsalz des Hexamethylenamins charakterisirt.\*\*) Hr. Butlerow hat ein Chlorid von der Zusammensetzung



analysirt.

Nach diesem Ergebniss konnte die Identität des aus dem Oxydationsproducte des Methylalkohols, schließlich durch Abdampfen im starren Zustande erhaltenen Körpers mit dem Dioxymethylen wohl nicht länger beanstandet werden. Ich kann gleichwohl noch einen weiteren Beweis für diese Identität anführen.

Behandelt man den Dioxymethylen mit Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoffsäure, gerade so wie ich früher die Methylaldehyd enthaltende Flüssigkeit behandelt hatte, so verwandelt sich dieser Körper in dieselbe schön krystallisirte schwefelhaltige Verbindung, die ich früher als den Sulfaldehyd der Methylreihe bezeichnet habe.

Das zu dem Versuche angewendete Material war theilweise nach dem von Hrn. Butlerow angegebenen Verfahren aus Jodmethylen, theilweise nach der von Hrn. Heintz\*\*\*) aufgefundenen Methode aus glycolsarem Kalk dargestellt. Bei dieser Gelegenheit will ich nicht unerwähnt lassen, dass die Leichtigkeit, mit der man sich grössere Mengen Monochloressigsäure und mithin auch Glycolsäure verschafft, letztere Säure als ergiebigste Quelle für den in Rede stehenden Körper bezeichnet, obwohl die Ausbeute nur wenige Procente der angewendeten

\*) Butlerow, Ann. Chem. Pharm. CXV, 322.

\*\*) Das Hexamethylenamin bildet auch eine wohlkrystallisirte Verbindung mit salpetersaurem Silber, die sich beim Erwärmen schwärzt und zersetzt. Die Silberprocente schwanken zwischen 38.16 und 40.75.

\*\*\*) Heintz, Ann. Chem. Pharm. CXXXVIII, 40.

Glycolsäure beträgt. Für meine Versuche mit dem Dioxymethylen habe ich mich mit Vorliebe des von Heintz angegebenen Verfahrens bedient.

Der von dem Dioxymethylen dargestellte Schwefelkörper besitzt denselben Schmelzpunkt ( $216^{\circ}$ ) wie der aus dem Oxydationsproducte des Methylalkohols dargestellte. Derselbe Schmelzpunkt gehört auch dem von Hrn. Aimé Girard\*) durch die Einwirkung nascenten Wasserstoffs auf Schwefelkohlenstoff gewonnenen Körper, sowie auch der Verbindung an, welche von Hrn. Husemann\*\*) durch Erhitzen von Jodmethylen mit Natriumsulfid erhalten worden ist. Ich habe um diese Untersuchung zu vervollständigen beide Körper dargestellt und kann mich mit Bestimmtheit für ihre Identität mit den aus dem Oxydationsproducte des Methylalkohols sowie aus dem Dioxymethylen erzielten Schwefelverbindungen aussprechen. Dafs der Sulfaldehyd sich auch bei der Einwirkung von nascentem Wasserstoff auf die Senföle und selbst auf Schwefelcyankalium bildet, habe ich der Gesellschaft bereits in einem früheren Aufsatze\*\*\*) mitgetheilt.

Dafs man einen Körper von den Eigenschaften des Dioxymethylen, welcher bei  $152^{\circ}$  schmilzt und bei noch höherer Temperatur siedet, nicht als den normalen Methylaldehyd  $\text{CH}_2\text{O}$  ansprechen kann, dafs auch die bei  $216^{\circ}$  schmelzende Schwefelverbindung nicht durch die Formel  $\text{CH}_2\text{S}$  ausgedrückt wird, liegt auf der Hand. Diese Substanzen sind offenbar polymere Methylaldehyde den in der Aethylreihe und anderen Reihen beobachteten Aldehyden von höherem Moleculargewicht entsprechend.

Wenn wir aber das Dioxymethylen ohne Bedenken als einen polymeren Methylaldehyd gelten lassen, so folgt daraus nicht, dafs sich dasselbe direct bei der Oxydation des Methylalkohols bildet. Es sprechen ganz gewichtige Gründe dafür, dafs dieser polymere Methylaldehyd ein secundäres Product ist, entstanden aus dem Körper  $\text{CH}_2\text{O}$ , dem „Methylaldehyd par excellence“, welcher bei dem Auftreffen von Luft und Holzgeistdämpfen auf der glühenden Platinspirale erzeugt wird.

Man erinnere sich, dafs dieses directe Product ein in Wasser und Alkohol vollkommen löslicher Körper ist, während sich das Dioxymethylen in diesen Flüssigkeiten vollkommen unlöslich zeigt. Es mag hier ferner erwähnt werden, dafs das Dioxymethylen einen nur äußerst schwachen Geruch besitzt, während die bei der Oxydation des Holzgeistes erhaltene Flüssigkeit einen penetranten Aldehydgeruch zeigt.

Die Annahme, dafs das directe Oxydationsproduct des Holzgeistes der normale Methylaldehyd sei und dafs sich derselbe erst später polymerisire, um in Dioxymethylen überzugehen, findet eine Stütze in der

\*) Aimé Girard, Ann. Chem. Pharm. C. 806.

\*\*) Husemann, Ann. Chem. Pharm. CXXVI. 294.

\*\*\*) Hofmann, Berichte 1868. S. 176.

Gasvolumengewichtsbestimmung des Dioxymethylens, welche ich gelegentlich einiger Bemerkungen über „Dampfdichtebestimmungen in der Barometerleere“ der Gesellschaft bereits kurz mitgetheilt habe.\*). Für diesen Körper hatte Hr. Butlerow in einer nach dem Gay-Lussacschen Verfahren ausgeführten Bestimmung das Gasvolumengewicht 29.8 gefunden und darauf hin die Formel



aufgestellt, welche das theoretische Gasvolumengewicht 30 verlangt. Es ist dieses in der That die einzige experimentale Grundlage für das angenommene Molekulargewicht des fraglichen Körpers und die Auffassung desselben als Dioxymethylen.

Bei einer erneuten Bestimmung des Gasvolumengewichtes bin ich zu einem neuen wesentlich verschiedenem Ergebnisse gelangt, insofern drei Gasvolumengewichtsbestimmungen des bisher mit dem Namen Dioxymethylen bezeichneten Körpers, die Zahlen

15,37      14,94      14,69

geliefert haben, welche unzweideutig darauf hinweisen, dass die Molekulargröße desselben nur halb so groß ist, als sie sich aus dem Butlerowschen Versuche ergeben hat, dass also dem Körper im Gaszustande die Formel



zukommt, welche das Gasvolumengewicht 15 verlangt und den normalen Aldehyd der Methylreihe darstellt.

Das Product, mit welchem die angeführten Versuche angestellt worden sind, war aus Glycolsäure bereitet worden, und es war also um einen letzten etwa noch vorhandenen Zweifel zu beseitigen, nur noch nötig, die Gasvolumengewichtsbestimmung auch noch mit dem aus Jodmethylen dargestellten Körper zu wiederholen. Dieser Versuch ist seitdem vom Hrn. Butlerow\*\*) selbst ausgeführt worden. Durch die abweichenden Resultate, welche ich erhalten hatte, veranlaßt, hat derselbe die Dampfdichte des von ihm dargestellten Körpers von Neuem genommen und ich habe das Vergnügen gehabt die von mir gefundene Zahl durch die Versuche eines so geschickten Experimentators bestätigt zu sehen. Auch Hr. Butlerow bezweifelt jetzt nicht, dass der in Rede stehende Körper im gasförmigen Zustande den Normalaldehyd des Methylalkohols darstellt.

Da sich nun die Oxydation des Methylalkohols in dem von mir zuerst beschriebenen Versuche, nämlich beim Zusammentreffen von Luft und Holzgeistdämpfen auf glühender Platinspirale im gasförmigen Zustande vollendet, so war ich, indem ich den gebildeten Körper als den normalen Methylaldehyd auffaßte, von der Wahrheit doch nicht

\*) Hofmann, Berichte 1866. S. 201.

\*\*) Butlerow, Zeitschrift für Chemie. N. F. IV, 90.

ganz so weit entfernt, als einige Chemiker anzunehmen geneigt gewesen sind.

Dafs wir den Methylaldehyd, jenachdem wir ihn in starrer oder gasförmiger Form betrachten, ganz abgesehen von den ungleichen Aggregatzuständen, in zwei wesentlich von einander verschiedenen Molecularzuständen vor uns haben, dürfte nach den gegebenen Erläuterungen nicht bezweifelt werden. Uebrigens ist ja die Gruppe der Aldehyde vor allen übrigen Körperklassen durch die Vorliebe ausgezeichnet, mit der sich ihre Glieder in verschiedenen Molecularverdichtungen bewegen, und es kann daher nur der etwas plötzlich mit dem Aggregatzustandswechsel durch die Wärme bewirkte Uebergang aus einer Molecularverfassung in die andere auf den ersten Blick überraschen. Allein dieser Uebergang erfolgt gar nicht so plötzlich, als man versucht sein könnte zu glauben.

Es sei mir gestattet, hier noch eine Beobachtung anzuführen, welche ich bei den Volumgewichtsbestimmungen mehrfach Gelegenheit hatte zu machen. Wenn man die Dampfdichte eines Körpers in der Barometerleere genommen hat, so kehrt das Niveau der Quecksilbersäule in der Regel, sobald der Apparat erkaltet ist, also im Laufe von 1 bis 1½ Stunden, wieder zu dem Punkte zurück, den es vor dem Versuche eingenommen hatte. Als die Dampfdichte des Methylaldehyds bestimmt wurde, stand das Quecksilber nach 10—12 Stunden noch immer sehr viel niedriger und selbst nach zweimal 24 Stunden war der ursprüngliche Punkt noch nicht wieder erreicht worden, ein unverkennbarer Beweis, dafs der Aldehyd nur langsam und allmählich von dem normalen in den polymolekularen Zustand übergeht.

Was ist nun aber eigentlich die Moleculargrösse des Methylaldehyds im starren Zustande? Hierüber lassen sich vor der Hand nur Vermuthungen aussprechen. Wahrscheinlich ist der starre Methylaldehyd die trimolekulare Modification des normalen. Hierfür sprechen einige Versuche mit dem aus demselben gebildeten Schwefelkörper.

Der Sulfaldehyd bildet charakteristische Verbindungen mit Silbernitrat und mit Platinchlorid.

Silbernitrat, der alkoholischen Lösung des Schwefelkörpers zugesetzt, erzeugt schon in der Kälte einen weissen krystallinischen Niederschlag. Wenige Versuche waren hinreichend, denselben als ein Gemenge zweier Silberverbindungen zu charakterisiren, von denen sieh jede leicht im reinen Zustande darstellen lässt. Hat man einen grossen Ueberschuss von Silbernitrat zur Fällung verwendet, und nachträglich noch den entstandenen Niederschlag aus einer siedenden Lösung von Silbernitrat umkrystallisiert, so schiesst die gebildete Verbindung in feinen Nadeln an, welche bei der Analyse die Zusammensetzung

$\text{CH}_2\text{S, AgNO}_3$   
zeigen. Ist dagegen der direct erhaltene Niederschlag aus reinem

Wasser umkristallisiert worden, so erhält man denselben in schön irisierenden Blättchen, welche die Zusammensetzung

$3(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot \text{AgNO}_3$   
besitzen. Es ist daher wohl anzunehmen, daß der Sulfaldehyd

$\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$   
enthält, und daß die beiden erwähnten Silberverbindungen durch die Formeln

$\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3 \cdot 3\text{AgNO}_3$   
und  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3 \cdot \text{AgNO}_3$   
dargestellt werden.

Hierfür spricht auch die Zusammensetzung des Platinsalzes. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Schwefelkörpers mit Platinchlorid in der Kälte, so bleibt die Lösung klar, aber nach etwa vierundzwanzig Stunden hat sich ein gelblicher Niederschlag gebildet, der sich unter dem Mikroskop als ein Aggregat feiner Nadeln erweist. Durch Kochen der mit Platinchlorid versetzten Lösung des Schwefelkörpers wird dieser Niederschlag alsbald gebildet. Kohlenstoff- und Platinbestimmung zeigen, daß dieses Platinsalz nach der Formel

$2\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3 \cdot \text{PtCl}_4$   
zusammengesetzt ist.

Wird man nach diesen Versuchen kaum anstehen, für den schwefelhaltigen Methylmetaldehyd die Formel

$\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$   
gelten zu lassen, so erlangt auch die Formel

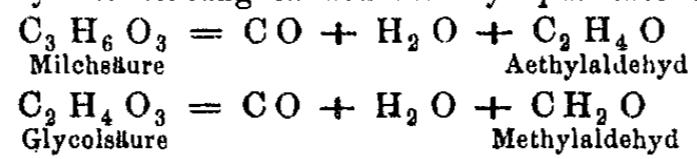
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$   
für die starre Modification des Methylmetaldehyds selber einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

Dem Aldehyd der Methylreihe, welcher Gegenstand dieser Bemerkungen gewesen ist, und bei dessen Untersuchung mir die Herren A. Pinner und G. Krämer werthvolle Hilfe geleistet haben, gehen einige Eigenschaften ab, die man an den Aldehyden anderer Reihen zu beobachten gewohnt ist. Eine Verbindung von Methylaldehyd mit Ammoniak, analog dem gewöhnlichen Aldehyd-Ammoniak, ist bis jetzt nicht erhalten worden, ebenso wenig eine Verbindung mit den primären Sulfiten des Kaliums und Natriums. Auch die dem Thialdin analoge Base habe ich mich vergeblich bemüht darzustellen. Sollte aber das Fehlschlagen dieser Versuche nicht einfach dem Umstände zuzuschreiben sein, daß man es eigentlich immer mit dem polymolekulären Condensationsproducte und nicht mit dem Methylaldehyd selber zu thun hat, und daß die condensirten Aldehyde auch in anderen Reihen nur wenig oder keine Neigung zeigen, die gedachten Abkömmlinge zu liefern?

Schließlich mag hier noch auf die Thatsache hingewiesen werden, daß die stickstoffhaltige Base, welche durch die Einwirkung des

Ammoniaks unter Wasserausscheidung aus dem starren Methylaldehyd entsteht, durch die Einwirkung von Säuren unter Aufnahme der Elemente des Wassers wieder in Ammoniak und Methylaldehyd übergeführt wird. Es ist dies eine Eigenschaft der durch Ammoniak aus den Aldehyden gebildeten Körper. Jedermann weiß, wie leicht sich das aus dem Benzaldehyd gebildete Hydrobenzamid durch Säuren wieder in Ammoniak und Bittermandelöl zurück verwandeln lässt.

Auch die von Hrn. Heintz beobachtete Entstehung des Methylaldehyds aus Glycolsäure ist eigentlich nur die Wiederholung einer längst bekannten Aldehydbildung, weiß man ja doch, dass die Milchsäure unter Kohlenoxydentwicklung in den Aldehyd *par excellence* übergeht



Bei dem Zutreffen so vieler und so verschiedener Analogien, wird man wohl einem Gase, dem Analyse und Volumgewichtsbestimmung unzweifelhaft die Formel



zuerkennen, einem Gase, welches sich durch Oxydation der Methylalkohole bildet und durch weitere Oxydation in Ameisensäure übergeht, welches den charakteristischen Geruch der Aldehyde besitzt und Silbersalze mit noch größerer Leichtigkeit und Sicherheit reducirt als der Aethylaldehyd, einem solchen Gase wird man seine Ansprüche auf Rang und Titel eines Normalaldehyds der Methylreihe, nicht länger bestreiten wollen, selbst wenn es nicht gelingen sollte, die zugehörige Verbindung mit einem primären Alkalisulfit oder das Thialdin der Reihe darzustellen.

#### 61. A. Eghis aus Odessa: Polymeres Cyanbromid.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Das gewöhnliche Cyanbromid (Cy Br) lässt sich gerade so wie das entsprechende Chlorid in eine isomere Verbindung von höherem, wahrscheinlich dreifachem Molekulargewicht umwandeln.

Digerirt man frisch aus Quecksilbercyanid und Brom bereitetes Cyanbromid in zugeschmolzener Röhre 8 bis 10 Stunden lang bei einer Temperatur von 130 — 140°, so giebt sich beim Oeffnen der Röhre ein nicht unbeträchtlicher, von freiem Cyan herrührender Druck zu erkennen, und die farblosen wasserklaren Krystalle sind in eine amorphe, von freiem Brom gelblich gefärbte Masse übergegangen, welche sich nur schwierig von der Glaswand entfernen lässt. Eine

gewisse Menge gewöhnlichen Cyanbromids bleibt selbst bei länger fortgesetzter Digestion unverändert.

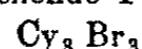
Man erhält ein viel reineres und leichter zu handhabendes Product, wenn man das Cyanbromid in Gegenwart von absolutem Aether der Digestion unterwirft. So wird ein vollkommen amorphes weisses Pulver erhalten, unlöslich in Benzol und absolutem Alkohol, kaum löslich in wasserfreiem Aether. Sein Schmelzpunkt liegt über 300°, sein Siedepunkt noch höher. Es scheint nicht ohne Zersetzung flüchtig zu sein, an eine Gasvolumengewichtsbestimmung war daher nicht zu denken.

Dass der Körper noch die Zusammensetzung des Cyanbromids besitzt, ergiebt sich aus der Analyse:

0.3852 Grm. Substanz gaben 0.678 Grm. Bromsilber = 74.89 pCt. Brom.

Das Cyanbromid enthält 75.47 pCt. Brom.

Dass demselben höchst wahrscheinlich die der Zusammensetzung des festen Chlorcyans entsprechende Formel



zukomme, erschließe ich aus der Leichtigkeit mit welcher das polymere Cyanbromid in Cyanursäure übergeht. Diese Umwandlung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur in feuchter Luft unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Erhitzt man es in zugeschmolzener Röhre mit Wasser auf 100°, so krystallisiert bei Erkalten aus der Bromwasserstoff enthaltenden Lösung reine Cyanursäure.

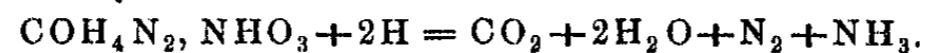
## Correspondenzen.

### 62. Ch. Friedel, aus Paris am 15. April 1869.

In der Sitzung der Société chimique vom 2. April machten die Herren Chancel und Ladenburg Mittheilungen, der erstere in Bezug auf den Gährungspropylalkohol, der andere über das Kohlenoxysulfid. Da die Arbeiten dieser beiden Gelehrten schon gedruckt sind, so nehme ich hier von ihrer Wiederholung Abstand.

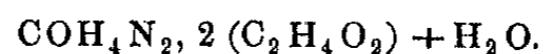
Hr. G. Bouchardat giebt Beiträge zur Geschichte des Harnstoffs. Als er die Einwirkung des Carbonylchlorids auf Ammoniak im Grossen wiederholte, hat er constatirt, dass sich Harnstoff in sehr großer Menge bildet und nicht nur das Product einer secundären Reaction ist. Er hat gefunden, dass sich gleichzeitig eine im Wasser unlösliche Masse bildet, aus der man mit Alkohol einen Körper von der Zusammensetzung des Melamins  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$  ausziehen kann und dann einen anderen in Wasser sehr schwer löslichen Körper, welcher die Zusammensetzung und Eigenschaften der Melanursäure  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$

hat. Es scheint, dass sich außerdem noch andere Cyan-Amid-Verbindungen bilden. Wenn man den salpetersauren Harnstoff mit nascrendem Wasserstoff behandelt (Zink und Salzsäure), so entwickelt sich ein Gas, das aus einem Gemisch von Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure besteht, ohne irgend eine Spur Kohlenoxyd. Kohlensäure und Stickstoff sind zu gleichen Volumen darin enthalten. Der nascrende Wasserstoff führt die Salpetersäure in salpetrige Säure über und diese oxydirt den Harnstoff.



Die Reaction ist so glatt und leicht, dass sie zur Bestimmung des Harnstoffs dienen kann, indem man die Kohlensäure in passenden, vorher gewogenen Apparaten absorbiren lässt.

Hr. Bouchardat hat außerdem eine krystallisierte Verbindung des Harnstoffs mit Essigsäure beschrieben, welche sich beim Vermischen von krystallisiertem Harnstoff und käuflicher krystallisirter Essigsäure bildet. Die Formel ist



Hr. A. Gautier hat der Gesellschaft Untersuchungen über die Hydrate der Cyanwasserstoffsäure vorgetragen. Man weiss, dass die Hrn. Bussy und Buignet, nachdem sie zunächst auf Grund der beobachteten Volumveränderungen von Gemischen von Wasser und Cyanwasserstoffsäure in verschiedenen Verhältnissen angenommen, dass Hydrate in bestimmten Verhältnissen existiren, diese Ansicht aufgegeben haben, weil sie gefunden hatten, dass der Brechungsexponent der Säure des fractionirten Gemisches immer das Mittel der Brechungsexponenten der flüssigen Gemische ist. Dieser negative Grund hat nach den Untersuchungen des Hrn. Landolt keinen Werth mehr und Hr. Gautier hat auf einem anderen Wege zu einer Lösung zu kommen gesucht. Er hat die Schmelzpunkte der verschiedenen Gemische studirt und dabei gefunden, dass eines Theils der niedrigste Schmelzpunkt ( $-22^\circ \text{C.}$ ) einem Gemisch von einem Mol.  $\text{CHN}$  mit einem Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  entspricht, und dass anderen Theils beim theilweisen Schmelzen eines Gemisches, Abgießen des Geschmolzenen und neuer Bestimmung des Schmelzpunktes des zurückgebliebenen Restes man sich allmälig diesem Schmelzpunkte von  $-22^\circ \text{C.}$  und der Zusammensetzung  $\text{CHN} + \text{H}_2\text{O}$  nähert. Er nimmt auf Grund dieser Thatsachen die Existenz dreier unbeständiger Verbindungen von Cyanwasserstoffsäure und Wasser an.

Hr. Friedel hat in seinem und Hrn. Ladenburg's Namen neue Untersuchungen über das Siliciumhexajodür und dessen Derivate mitgetheilt. Dieser durch Einwirkung von Silber auf das Tetrajodür-silicium bei  $280-300^\circ$  erhaltene Körper ist in Schwefelkohlenstoff löslich und kann in hübschen farblosen Krystallen erhalten werden.

Sie bilden Rhomboeder mit Grundflächen oder hexagonale Prismen und sind nach einer Richtung doppelbrechend.

Diese Krystalle schmelzen bei  $250^{\circ}$  im leeren Raume, aber unter theilweiser Zersetzung. Bei noch höherer Temperatur sublimiren sie zum Theil, geben aber eine grosse Menge Tetrajodür und hinterlassen einen rothbraunen Rückstand.

Beim Zersetzen des Hexajodürs mit Eiswasser liefert es ein schön weisses Pulver, das, bei  $100^{\circ}$  getrocknet, sich mit Eglühen und mit einer kleinen Explosion fast ohne Gewichtsverlust in Kieselsäure umwandelt. Salpetersäure bewirkt Entwicklung von salpetriger Säure und Bildung von Kieselsäure. Nach den Bestimmungen und nach der Menge des entwickelten Wasserstoffs beim Behandeln mit Kali ist dieser Körper für das Silicium das, was die Oxalsäure für den Kohlenstoff ist.



Man kann ihn also Siliciumoxalsäure nennen.

Hr. Würtz theilte der Société den Verlauf der schon vor langer Zeit unternommenen Versuche über die Dampfdichte des Phosphor-superchlorids mit. Nachdem er eine Reihe von Dichtebestimmungen bei sehr niederer Temperatur und mit wechselnden Luftvolumen nach der Methode von Dumas vorgenommen, hat er Zahlen gefunden, die sich merkwürdiger Weise der normalen Dichte ( $\text{P Cl}_5 = 2$  vol.) nähern: 7,2. Verminderung des Druckes wirkt ebenso wie Erhöhung der Temperatur, nur schwächer dissociirend.

Die Montagssitzung der Academie vom 5. April bot nur zwei Arbeiten der HH. Berthelot und Schützenberger. In der ersten hat Hr. Berthelot den Einfluss des Druckes auf die Zersetzung des Acetylens oder eines Gemisches von Acetylen und Wasserstoff studirt. Er hat dabei eine Discontinuität der Erscheinung beobachtet, wie sie Hr. Bunsen schon vor langer Zeit bei der eudiometrischen Verbrennung von brennbaren Gasen beschrieben hat. Aus diesem wichtigen Factum gehen mit Gewissheit die folgenden Zahlen hervor, in welchem einander gegenüber sich auf der einen Seite der Druck in Centimetern und auf der andern das Verhältnis auf Hundert bezogen von der Menge Acetylen, welche der Zersetzung widersteht, befindet:

Druck.	Acetylen im Rückstand.
346 <sup>em</sup>	11.9
76	12.0
42	12.0
8,41	11.9
0,32	6.5
0,23	3.5
0,18	3.1
0,10	3.1

In der zweiten Abhandlung hat Hr. Schützenberger der Academie Untersuchungen in Betreff der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Kohlenhydrate (Cellulose, Stärke, Glycogène, Inulin, Dextrin, Zucker) mitgetheilt.

Das Essigsäureanhydrid wirkt leicht auf diese Körper und giebt acetylirte Verbindungen und Essigsäurehydrat. In der Meinung, dass diese Reaction zur Bestimmung der Werthigkeit dieser vielatomigen Alkohole dienen könnte, hat er die Zusammensetzung dieser Derivate studirt, und bis zur Sättigungsgrenze zu gelangen gesucht.

Die Reaction wurde meist in einem offenen Gefäss bei der Temperatur des siedenden Anhydrids ausgeführt.

Zur Erreichung der höchsten Sättigungsstufe wurde bei 180° mit einem grossen Ueberschuss von Anhydrid und in einem geschlossenen Gefäss gearbeitet, während man diese Temperatur 24 Stunden lang erhielt.

Die Cellulose giebt ein festes, weiches, amorphes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, in krystallisirter Essigsäure lösliches Derivat. Es wird durch Alkalien sehr leicht verseift, indem es in Essigsäure und Cellulose übergeführt wird. Es ist triacetylirte Cellulose  $C_6 H_7 (C_2 H_3 O)_3 O_5$ .

Wenn Stärke und Glycogène mit Essigsäureanhydrid auf 150° erhitzt werden, so blähen sie sich auf, ohne sich zu lösen.

Die mit Wasser gewaschene Masse ist weiß, amorph, in Wasser, Alkohol, Aether und selbst Essigsäure unlöslich. Sie wird durch Jod nicht gebläut, Alkalien verseifen sie, indem sie Stärke resp. Glycogène regeneriren. Der Körper entspricht der Formel

$C_6 H_7 (C_2 H_3 O)_3 O_5$ ,  
Triacetyl von Stärke und Glycogène.

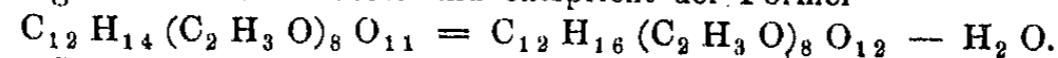
Wenn man Stärke mit Essigsäureanhydrid statt auf 150° bis auf 160° erhitzt, so bläht sich die Masse auf und löst sich zu einem dicken Syrup, der in Wasser gegossen, sich in weißen, amorphen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen, in Essigsäure aber löslichen Flocken abscheidet. Alkalien verseifen den Körper unter Erzeugung von Dextrin. Er repräsentirt demnach das Triacetyl-dextrin, das mit dem aus Dextrin und Essigsäureanhydrid erhaltenen gleich ist.

Das Inulin hat eine triacetylirte Verbindung gegeben, die in Wasser löslich ist, bitter schmeckt, fest ist und bei 100° zu einer weißen, durchscheinenden Masse schmilzt.

Bei allmälicher Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Glucose erhält man

- 1) ein in reinem Wasser lösliches und sogar zerfließliches Derivat. Es ist amorph, schmeckt sehr bitter und ist Diacetylglucose;
- 2) ein in reinem Wasser wenig lösliches Derivat von bitterem Geschmack, die Triacetylglucose darstellend;

3) endlich beim Erhitzen dieses letzten Productes mit einem grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid während 24 Stunden auf 180° erhält man ein Product, das selbst in mit Essigsäure angesäuertem Wasser unlöslich ist. Es besteht aus 2 Molekülen Tetraacetylglucose weniger 1 Molekül Wasser und entspricht der Formel



Der Rohr-Zucker giebt analoge Derivate und die Sättigungsgrenze unterscheidet sich in nichts von der, die bei der Glucose erhalten wurde.

Die Laktose hat ein Derivat gegeben, das obiger Formel entspricht. Es ist aus der Essigsäurelösung in Form weißer Flocken fällbar.

### 63. E. Meusel, aus London am 3. und 10. April.

Anschließend an seine früheren schönen Arbeiten über Kohlenwasserstoffe legte Schorlemmer der Royal Soc. am 1. April seine Resultate über Propylwasserstoff und Derivate desselben vor.

Ich verdanke der Güte des Hrn. Schorlemmer nachstehenden kurzen Auszug.

Wirkt Chlor auf Propylwasserstoff, so bildet sich immer als erstes Substitutionsproduct das primäre Propylchlorid, dasselbe siedet gegen 44°. Durch Erhitzen mit Eisessig und Kaliumacetat wird das Chlorid in Propylacetat verwandelt und aus diesem Aether wird durch Verseifen mit Kalilauge der primäre Alkohol erhalten, welcher über 90° siedet. Mit Chromsäure oxydiert liefert derselbe nur Propionsäure, welche durch Analysen des schön krystallisierten Silbersalzes nachgewiesen wurde.

Das zweite Product der Einwirkung von Chlor auf Propan ( $C_3H_8$ ) ist Propylendichlorid.  $C_3H_6Cl_2$ , dasselbe siedet bei 94—99°. Mit Eisessig und Kaliumacetat wurde daraus ein hochsiedendes Acetat erhalten, welches durch Kochen mit Kalilauge Propylglycol lieferte.

Die Constitution dieses Glycols wurde dadurch ermittelt, dass dasselbe mit Chromsäure oxydiert wurde. Die Oxydationsproducte bestanden aus Kohlensäure und Essigsäure; sie bewiesen, dass dem Dichlorid die Structur  $CH_3 - CHCl - CH_2Cl$  zukommt.

Das zu den Versuchen verwandte Propan war durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Isopropyljodür erhalten worden.

Es ergiebt sich also aus diesen Versuchen eine allgemeine Methode, secundäre Verbindungen in primäre überzuführen.

Für wichtiger, ja von der größten Bedeutung für die Theorie der Substitution hält Schorlemmer das Ergebnis, dass als zweites Substitutionsproduct Propylendichlorid auftritt, während Aethan unter diesen Umständen Aethylidenchlorid giebt. ( $CH_3 - CHCl_2$ .)

Der Verfasser weist ganz besonders auf den Widerspruch hin, in welchem seine Beobachtung der Bildung des Propylenchlorids zu allen bis jetzt aufgestellten Theorieen der Substitution steht.

Die Untersuchungen von Frankland und Lockyer haben seit meiner letzten Mittheilung darüber weitere Fortschritte gemacht. Die beiden Forscher haben festgestellt, daß die Erweiterung der Wasserstofflinie F nur durch Verschiedenheit des Druckes verursacht und nicht durch Temperaturverhältnisse beeinflußt werde. Sie haben außerdem noch die dritte Linie des Wasserstoffspectrums zu günstiger Beobachtungszeit bei den Protuberanzen aufgefunden.

Elliott und Vacher besprachen vor der chemischen Gesellschaft die Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen. Die Methode, welche sie anwenden, stimmt vielfach überein mit der von Ullgren angegebenen. Durch Behandeln von 2—2,5 Gr. klein zertheilten Eisens mit Kupfervitriol in Lösung nehmen sie erst das Eisen auf, das gefällte Kupfer entfernen sie durch Erwärmen mit Kupferchlorid als Kupferchlorür und verbrennen sodann den wohlgewaschenen Rückstand von C in einer Mischung von Chromsäure und Schwefelsäure. Hierbei angewandte Manipulationen und Apparate beabsichtigen sorgfältige Entfernung aller Feuchtigkeit von der Kohlensäure und vollkommene Absorption dieses Gases.

Die so angestellten Kohlenbestimmungen sind leicht und sollen genaue Resultate geben.

Mir erscheint das Ullgren'sche Prinzip, das ja hier zu Grunde liegt, das allein empfehlenswerthe, da auch bei der Methode von Weyl selbst bei grösster Vorsicht die Bildung von Kohlenwasserstoffen nicht absolut ausgeschlossen werden kann.

1864 publicirte Stokes eine Arbeit über optische Eigenschaften der Körper. Er besprach damals die Untersuchung der Farbe, stellte das Gesetz auf, daß durchgelassene Strahlen stets von geringerer Brechbarkeit als die auffallenden Strahlen sind, und behandelte anschließend Fluorescenzerscheinungen. Letztere hat er nun am Chinin eingehender studirt. Er fand, daß Chinin selbst in verdünnter alcoholscher Lösung auf Zusatz der geringsten Menge Schwefelsäure intensive Fluorescenzerscheinungen giebt, Salzsäure läßt dieselben verschwinden und in einer Chininlösung mit Salzsäure vermag Schwefelsäure keine Fluorescenz hervorzurufen.

Als Stokes mit einer grossen Anzahl verschiedener Wasserstoffsalze reagirte, konnte er dieselben in zwei grosse Classen eintheilen; 1) solche Wasserstoffsalze, die wie Schwefelsäure Fluorescenz hervorbringen und 2) solche, die wie Salzsäure Fluorescenzerscheinungen vernichten. Zur ersten Abtheilung rechnet Stokes die Essigsäure, die Benzoësäure, Chlorsäure, Citronensäure, Ameisensäure, Unterschwefelsäure, die Jodsäure, Salpetersäure, Bernsteinsäure und die

Schwefelsäure; zur zweiten Abtheilung gehören die Chlor-, Jod- und Brom-Verbindungen und die unterschwefligsauren Salze.

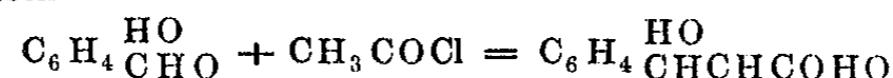
Stokes bemerkte, dass diese Eintheilung der Salze mit der früheren von Halogen- und Oxsalzen zusammenfällt, nur waren bisher die unterschwefligsauren Salze nicht mit den Chlor- und Jodverbindungen betreffs ihrer Constitution verglichen worden.

Odling fügte in der Discussion hinzu, dass die Eigenschaft der unterschwefligsauren Salze, Doppelsalze zu bilden, wohl eine Parallelie mit den Halogensalzen zulasse, dass ferner  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  stets ein Molekül Wasser besitze, ohne welches das Salz nicht existiren könne. Schreibt man die Formel dann  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  oder halbirt  $\text{NaHSO}_2$ , so wäre es möglich, unterschwefligsaure Salze den Halogensalzen gleich zu betrachten,  $\text{Na}$  wäre dann nicht an  $\text{O}$  gebunden.

Chapman hat die Einwirkung von Brom und Wasser auf einige fettsaure Salze und Aether bei gewöhnlicher und bei höherer Temperatur studirt. Bei Anwendung von  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{Pb}$  erhielt er  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  und  $\text{PbO}_2$ , aus  $\text{C}_2\text{H}_3\text{KaO}_2$ :  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$  (Vinylbromür)  $\text{CO}_2$  und  $\text{KBr}$ ; aus Sodiumvalerianat  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  und höher bromirtes Butyl.

Vor einigen Wochen publicirte Fittig Speculationen über Constitution des Cumarins und der Cumarsäure, er fasste dabei Cumarin als das Anhydrid der Cumarsäure auf und verglich die Perkin'sche Synthese von Cumarin mit Bertagnini's Reaction von  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$  auf  $\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$ , welche  $\text{HCl}$  und  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2$  gab.

Fittig glaubt die Zersetzung nach folgender Gleichung ausdrücken zu müssen



und ist der Meinung, dass die entstandene Cumarsäure durch Wasserverlust dann in Cumarin übergehe, ähnlich wie Lactid aus Milchsäure entsteht.

Auf diese Ansicht Fittig's kam Perkin in der Sitzung der chem. soc. vom 1. April zurück und widerlegte zunächst die Auffassung des Cumarins als Anhydrid.

Seine Gründe waren, dass Cumarin in Pflanzen in Gegenwart von Wasser gebildet werde, dass es unverändert beliebig oft aus Wasser krystallisiert werden kann und dass es auch aus einer Lösung in Soda durch Säure unverändert gefällt werde. Ferner giebt Cumarin mit Ammoniak kein Amid, so dass also Eigenschaften und Reactionen des Cumarins gegen die Auffassung als Anhydrid sprechen.

Perkin bemerkte weiter, er habe Bertagnini's Reaction versucht zu wiederholen, sei jedoch nicht zu dem gewünschten Resultat gekommen.

Royal society, 7. April.

Maskelyne beobachtete in einem Meteorstein von Breitenbach in Böhmen zwei interessante Mineralien.

Der Meteorstein selbst gehört zu denjenigen, die zwischen den Eisenmeteoren und den Silicataörolithen stehen. Das erstere dem Olivin ähnliche Mineral war in Eisen eingeschlossen, es besitzt ein spec. Gewicht von 3,3 und die Zusammensetzung des Enstätits. Das Mineral gab bei der Analyse einmal 97, ein andermal 99%  $\text{SiO}_2$ . Es ist optisch biaxial und hat das geringe spec. Gewicht von 2,1—2,2. Maskelyne trennt das Mineral vom Quarz (spec. Gewicht 2,6) und hält es vorläufig für identisch mit einem Mineral, welches v. Rath vor einiger Zeit beschrieb.

## Mittheilungen.

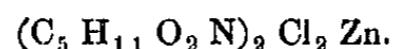
### 64. O. Liebreich: Ueber das Oxyneurin.

Durch Oxydation von Trimethyloxäthylammonium hatte ich eine Base erhalten, deren Salz die Formel  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$  zukommt\*).

Dieselbe Verbindung ließ sich durch Synthese aus der Monochlor-essigsäure mit Trimethylamin gewinnen.

Um über die Zusammensetzung der freien Base Aufschluß zu erhalten, habe ich diese Base an Chlorzink gebunden.

Es resultirt eine in mikroskopischen Krystallen sich absetzende Verbindung, der nach den Analysen folgende Zusammensetzung zu kommt:



Aus dieser Verbindung allein lässt sich der Schluss ziehen, daß die freie Base  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  sei und nicht analog der für die Oxäthyl-Base angenommenen Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ .

Ich habe mich jedoch ebenfalls durch die Analyse der freien Base, welche man in wohl ausgebildeten hygroskopischen Krystallen aus der alkoholischen Lösung erhalten kann, von der Richtigkeit der oben angegebenen Zusammensetzung überzeugt. Daß der äthylirten Base die Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$  und nicht  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$  zukommt, ist bereits von A. W. Hofmann ausgesprochen worden.\*\*)

Durch den Uebergang der Oxaethyl-Basen in das von mir beschriebene Oxydationsproduct gewinnen dieselben ein erhöhtes Interesse und versuchte ich deshalb mit dem Salz einer anderen Base, die ich durch Einwirkung von Trimethylamin auf Monochlorhydrin des Glycerins erhielt und deren Salz die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}$  zukommt, ebenfalls die Ueberführung einer  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe in die Carboxyl-

\*) Diese Berichte Jahrg. II, S. 18.

\*\*) Proceedings of the Royal Soc. Vol. XI, S. 520.

Gruppe COOH. Dies Salz ist jedoch beständiger und konnte daher nach derselben Methode das betreffende Oxydationsproduct nicht erhalten werden.

Auf die Zersetzungspoducte, die für die Auffassung der Constitution der Base von Bedeutung sein dürften, werde ich später zurückkommen.

Chemisches Laboratorium des pathologischen Instituts.

Für die nächste Sitzung (26. April) ist angekündigt:

C. Scheibler: Neue Methode der Bestimmung des Wassergehalts im Stärkemehl.

Vor der Sitzung (7 Uhr präzise):

General-Versammlung zur Berathung des von Hrn. Oppenheim und Genossen eingekragten Antrags (cf. No. 6 der „Berichte“).

Berichtigung:

In No. 6 Seite 125, Zeile 11:

Hinter „Reaction“ einzuschalten „vermuthen“.

## General-Versammlung vom 26. April.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Verlesung des von Hrn. Oppenheim und Genossen eingebrachten Antrags, der eine Veränderung der auf die Wahl von Ehrenmitgliedern und auswärtigen Vorstandsmitgliedern bezüglichen Paragraphen der Statuten bezweckt, stellt Hr. Scheibler den Antrag, die Gesellschaft möge den Vorstand mit einer allgemeinen Revision der Statuten betrauen.

Nachdem Hr. Wichelhaus darauf hingewiesen, daß die zur unmittelbaren Vornahme von Statuten-Veränderungen erforderlichen Vorbedingungen (s. § 25) nicht erfüllt seien, schließt sich Hr. Oppenheim dem Vorschlage des Hrn. Scheibler an und wird dieser von der Versammlung angenommen.

Der Vorstand wird verpflichtet, innerhalb der nächsten 6 Monate über etwa nothwendig erscheinende Veränderungen der Statuten in einer besonderen General-Versammlung zu berichten.

Der Präsident macht noch die Mittheilung, daß der Vorstand in Folge eines Antrags von Hrn. Scheibler beschlossen habe, ein Gesellschafts-Album mit Photographien der Mitglieder anzulegen.

Die Herren Mitglieder werden freundlichst gebeten, ihre Photographien in Visitenkarten-Format, mit Namens-Unterschrift versehen, an den Bibliothekar, Hrn. Dr. C. Scheibler (Alexandrinen-Str. 24), für dieses Album einzusenden.

Schluss der General-Versammlung.

## Sitzung vom 26. April.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Hr. Rammelsberg macht darauf aufmerksam, daß am Schlusse der Correspondenz des Hrn. Meusel in No. 7 der „Berichte“ einige thatssächliche Unrichtigkeiten sich vorfänden; er wird von dem Präsidenten ersucht, die ihm nöthig scheinenden Verbesserungen in einer besonderen von ihm gezeichneten Notiz für die nächste Nummer der „Berichte“ zu geben (cf. No. 8, S. 199).

Das Protocoll der Sitzung vom 12. April wird darauf genehmigt.  
Es werden zu auswärtigen Mitgliedern der Gesellschaft gewählt:

die Herren:

K. J. Bayer, Chemiker, Acoz (Belgien),  
W. Daube, stud. phil., Heidelberg,

Leo Gans, Dr. phil., Frankfurt a. M.,  
 F. Filippuzzi, Professor, Padua,  
 Louis Henry, Professor, Löwen,  
 A. R. Leeds, Philadelphia,  
 E. Winkelhofer, Assist. am polytechn. Institut, Brünn.

### Vorträge.

65. C. Scheibler: Ueber ein einfaches Verfahren, den prozentischen Wassergehalt der verschiedenen Stärkemehlsorten zu bestimmen.

Auf der diesjährigen Generalversammlung der Stärke- und Stärkezuckersfabrikanten zu Berlin wurde darauf hingewiesen, wie wichtig es sei, ein einfaches Verfahren zu besitzen, um rasch und mit an nähernder Genauigkeit den Wassergehalt im Stärkemehl bestimmen zu können, da wegen der Gröfse desselben in der Regel zwischen Producenten und Käufern Streitigkeiten entstanden. Ich äusserte bei dieser Gelegenheit die Vermuthung, dass es gelingen müsse, die Menge des in einem gegebenen Stärkemehl enthaltenen Wassers aus der Dichtigkeitsänderung zu erschliessen, welche Alkohol von einer bestimmten Stärke erleidet, wenn er mit einer gewissen Menge wasserhaltigen Stärkemehls genügende Zeit in Berührung gewesen sei, da die Stärke außer ganz unwesentlichen Spuren von Fett an starken Alkohol nichts anders als Wasser abgeben könne, und ich versprach diese Vermuthung, welche voraussichtlich zu einem einfachen, keine chemischen Kenntnisse erfordernden Prüfungs-Verfahren führen dürfte, einer experimentellen Untersuchung zu unterwerfen.

Diese Untersuchung hat nun in der That die Richtigkeit meiner Voraussetzung bestätigt und gezeigt, dass sich der Wassergehalt eines Stärkemehls in kürzester Zeit und mit einer practischen Anforderungen durchaus genügenden Genauigkeit mittelst Alkohol bestimmen lässt. Im Nachstehenden werde ich über die Versuche, welche hierüber angestellt wurden, berichten. Die Versuche selbst führte Hr. L. Best aus Osthofen auf meine Veranlassung und in meinem Laboratorium mit großer Sorgfalt aus; es wurde dazu Alkohol von 90% Tralles oder dem spec. Gew. = 0.8339 bei 12 $\frac{1}{2}$ ° R. verwendet, da sich ein solcher als genügend stark erwies und leicht aus käuflichem hochprozentigen Spiritus durch geringen Wasserzusatz hergestellt werden kann.

Je 100 Cubikcentimeter = 83.4 Gramm desselben wurden in einer trocknen, mit Stöpsel verschließbaren Flasche mit dem halben Gewichte, 41.7 Gramm verschiedener Stärkemehlproben, deren Wassergehalte vorher durch genaue Austrocknungsversuche ermittelt waren, zusammen-

gebracht und unter häufigem Umschütteln  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde in Berührung gelassen. (Wie wiederholte Versuche erwiesen, genügt ein solcher Zeitraum, um eine vollständige Aufnahme des Wassers des Stärkemehls durch den Alkohol herbeizuführen.) Nächstdem wurde der Alkohol abfiltrirt, auf die Normaltemperatur gebracht und sein spec. Gew. mittelst einer feinen Waage mit Senkkörper nach Mohr'schem Prinzip ermittelt.

Man hätte erwarten können, dass das gesammte Wasser der Stärkemehlproben von dem Alkohol entzogen würde und zu dessen Verdünnung beitrage, in welchem Falle man die Dichtigkeitänderung desselben im Voraus theoretisch hätte berechnen können. Die Versuche zeigten aber, dass man das in einem Stärkemehl vorhandene Wasser mittelst 90 prozentigem Alkohol nur bis auf 11.4 Procent zu entziehen vermöge\*), und dass Stärkemehlproben von weniger als 11.4 Proc. Wassergehalt dagegen den zugesetzten Alkohol mehr oder weniger entwässern.

In vorbeschriebener Weise wurden 11 Stärkemehlproben von sehr differirenden Gehalten an Wasser geprüft und haben besondere Versuche gezeigt, dass Stärkemehle verschiedener Abstammung (Kartoffel-, Weizen-, Mais-Stärke) sich gegen Alkohol völlig gleich verhalten.

Die Resultate sind folgende:

Specificisches Gewicht des Alkohols 12 $\frac{4}{5}$ ° R.	Wassergehalt der Stärke		Differenz Proc.
	gefunden Proc.	nach der Tabelle berechnet Proc.	
		Proc.	
0.8233	0.00	0.87	+ 0.87
0.8230	0.59	0.50	- 0.09
0.8255	3.00	3.22	+ 0.22
0.8344	10.86	11.81	+ 0.95
0.8342	11.05	11.63	+ 0.58
0.8335	11.52	11.00	- 0.52
0.8405	16.46	17.00	+ 0.54
0.8403	17.36	16.81	- 0.55
0.8444	20.77	20.80	+ 0.03
0.8580	36.18	36.13	- 0.05
0.8705	52.32	52.30	- 0.02
Mittlerer Fehler		+ 0.18	

\*) Ein Stärkemehlhydrat von der Formel  $C_{12}H_{20}O_{10} + 2H_2O$  besitzt genau 10 Proc. Wasser, und ich vermuthe, dass man durch absoluten Alkohol den Wassergehalt des Stärkemehls bis auf diesen Gehalt entziehen kann, was ich durch Versuche noch näher zu bestimmen gedenke.

Diese Zusammenstellung enthält in der ersten Column die gefundenen specifischen Gewichte der von den Stärkemehlproben abfiltrirten alkoholisch-wässerigen Flüssigkeiten \*), in der zweiten die analytisch, also direct gefundenen Wassergehalte dieser Stärkemehlproben nach Procenten, in der dritten die aus den specifischen Gewichten der Alkoholauszüge in weiter unten angegebener Weise indirect berechneten Wassergehalte und in der letzten Column die Differenzen dieser directen und indirecten Wasserbestimmungen.

Um aus den spec. Gewichten der Alkoholauszüge den prozentischen Wassergehalt der Stärkemehlproben abzuleiten, wurden die ersteren, sowie die zugehörigen directen Wasserbestimmungen auf ein Coordinatenystem übertragen und aus den dabei sich ergebenden Punkten eine mittlere Curve construirt, nach welcher also die berechneten Wassergehalte durch graphische Interpolation sich ergaben. Eine solche mittlere Curve repräsentirt annähernd diejenigen Punkte, die für die directen Versuchsresultate sich ergeben würden, wenn man dieselben nach der Methode der kleinsten Quadrate von den wahrscheinlichen Versuchfehlern befreit hätte, und die aus einer solchen Curve abgeleiteten Werthe verdiensten daher grösseres Vertrauen, als die directen Wasserbestimmungen. Den Differenzen in obiger Versuchstabelle zufolge betragen die Abweichungen zwischen den wirklich gefundenen und den theoretisch berechneten Wassergehalten (mit Ausnahme zweier grösserer) meist  $\pm 0.5$  Proc., doch darf man annehmen, dass die Grösse dieser Abweichung vornehmlich in den directen Bestimmungen zu suchen ist und nur der mittlere Fehler der ganzen Versuchsreihe,  $\pm 0.18$  oder rund 0.2 Proc. als die eigentliche Fehlergrösse der indirecten Bestimmung zu betrachten ist. Aber abgesehen hiervon beträgt der Fehler, welchen man nach dem hier besprochenen Prüfungsverfahren bei Wasserbestimmungen im Stärkemehl begeht, ungefähr nur  $\pm 0.5$  Proc., und dies ist eine für practische Anforderungen meist gleichgültige Grösse.

Aus der vorbesprochenen Curve wurde nun die nachstehende Tabelle abgeleitet, die den Wassergehalt eines Stärkemehls nach vollen Procenten aus der gefundenen Alkoholdichtigkeit zu ersehen gestattet.

Für die Bedürfnisse der Praxis habe ich ein Aräometer construirt, mittelst welches man die Dichtigkeit des Alkohols vor und nach den Versuchen bestimmt und an dessen Scala die in einem Stärkemehl vorhandene Wassermenge sofort nach Procenten abgelesen werden kann. Ein demselben angefügtes Procentthermometer ermöglicht, den Einfluss einer Abweichung von der Normaltemperatur zu corrigiren.

\*) Diese Flüssigkeiten wurden zuweilen nach Beendigung des Versuchs zur Trockne verdunstet, um zu sehen, ob ein wesentlicher Rückstand hinterbleibe; derselbe war aber stets kaum wägbar.

## T a b e l l e

über die Dichtigkeiten, welche Alkohol von 0.8339 specifischem Gewicht zeigt, wenn 2 Gewichtstheile desselben mit einem Gewichtstheil Stärke-  
mehl von nachstehenden Wassergehalten in Berührung gewesen sind.

Temperatur  $12\frac{1}{2}^{\circ}$  R.

Stärke Proc. Wasser	Alkohol spec. Gew.	Stärke Proc. Wasser	Alkohol spec. Gew.	Stärke Proc. Wasser	Alkohol spec. Gew.
0	0.8226	22	0.8455	44	0.8643
1	0.8234	23	0.8465	45	0.8651
2	0.8243	24	0.8474	46	0.8657
3	0.8253	25	0.8484	47	0.8665
4	0.8262	26	0.8493	48	0.8673
5	0.8271	27	0.8502	49	0.8680
6	0.8281	28	0.8511	50	0.8688
7	0.8291	29	0.8520	51	0.8695
8	0.8300	30	0.8529	52	0.8703
9	0.8311	31	0.8538	53	0.8710
10	0.8323	32	0.8547	54	0.8716
11	0.8335	33	0.8555	55	0.8723
12	0.8346	34	0.8563	56	0.8731
13	0.8358	35	0.8571	57	0.8738
14	0.8370	36	0.8579	58	0.8745
15	0.8382	37	0.8587	59	0.8753
16	0.8394	38	0.8595	60	0.8760
17	0.8405	39	0.8603	61	0.8767
18	0.8416	40	0.8612	62	0.8775
19	0.8426	41	0.8620	63	0.8783
20	0.8436	42	0.8627	64	0.8791
21	0.8446	43	0.8635	65	0.8798

66. Alexander Müller: Studien über Affinität in Eisenchlorid-  
lösungen, ohne Veränderung des Aggregatzustandes.

Nur wenn die Intensität einer gefärbten Lösung (bei gleichbleibender Farbenqualität) durch Verdünnung umgekehrt proportional der Raumvermehrung abnimmt, ist man zu der Annahme berechtigt, dass

die Moleküle des färbenden Stoffes blos mechanisch auseinandergerückt, aber nicht chemisch verändert werden. Wenn dagegen die Intensität (mit oder ohne Qualitätsveränderung) in einem anderen Verhältniß, sowohl grösseren als kleineren, durch Verdünnung der Lösung verändert wird, ist man gezwungen, auf eine chemische Veränderung zu schliessen.

Es ist bislang schwer zu sagen, welcher Fall bei Verdünnungen häufiger eintritt. Wahrscheinlich thut es der letztere, nämlich die unregelmässige Intensitätsveränderung, und wahrscheinlich sind die meisten Verdünnungen mit chemischen Veränderungen des färbenden Bestandtheiles verknüpft.

Eine besonders hervorragende Stellung unter den durch Verdünnung chemisch veränderten Lösungen nehmen diejenigen der Metallchloride ein. Von diesen wiederum eignen sich wegen verhältnismässig hoher Qualitätsconstanz vorzüglich die Chloride des Platins und Eisens zu einem einleitenden Studium der durch Verdünnung bewirkten chromatischen Veränderungen. Den Gegenstand vorliegender Mittheilung bildet der Chromatismus des Eisenchlorids.

Aus den in besonderer grösserer Abhandlung näher zu beschreibenden Versuchen \*) hat sich ergeben, dass bei ziemlich gleichbleibender Farbenqualität die specifische (d. h. die auf eine bestimmte Gewichtsmenge Eisen berechnete) Intensität wesentlich abhängt:

- 1) von der Natur des Verdünnungsmittels;
- 2) von der Temperatur der Lösung, und
- 3) von dem Alter der Lösung.

1) Als Verdünnungsmittel haben gedient:

a) Wasser. Durch Verdünnung einer schwachsalzsäuren concentrirten Eisenchloridlösung mit Wasser nimmt die Intensität weit schneller ab, als im umgekehrten Verhältniss der Raumvermehrung. Die specifische Intensität wird also kleiner und zwar im umgekehrten Verhältniss der Quadratwurzel aus dem Würfel des Verdünnungsgrades. Aehnliches geschieht auch, indes nicht so ausgezeichnet, beim Platinchlorid und Kupferoxydammoniak, während die specifische Intensität beim Ferridsulphat, -acetat, -formiat u. s. w. durch Wasser gesteigert wird.

b) Salzsäure, zu einer wässrigen Eisenchloridlösung gesetzt, erhöht die specifische Intensität und wirkt also der durch Wasser bedingten Abschwächung entgegen. Bei Einhaltung einer gewissen Concentration wird Salzsäure die specifische Intensität einer damit verdünnten Eisenchloridlösung nicht verändern.

\*) Beztiglich meiner chromometrischen Methode siehe: „Das Complementar-Colorimeter“, nebst Nachträgen, bei Gustav Ernesti in Chemnitz. Die bis jetzt gewonnenen chromometrischen Resultate sind meist durch das Journal f. pract. Chemie veröffentlicht worden.

c) Salmiak verhält sich ähnlich, aber unter den obwaltenden Verhältnissen haben 3 Atome Salmiak nicht mehr gewirkt als 2 Atome Salzsäure.

d) Gemeinsame Gegenwart von Salmiak und Salzsäure ist der Intensität des Eisenchlorids günstiger, als der Summe der Einzelwirkungen entspricht, unter den eingehaltenen Bedingungen im Verhältnis von 9 zu 8.

e) Chlornatrium in Verbindung mit Salzsäure hat die Intensität der Eisenchloridlösung weit mehr gesteigert, als Salzsäure allein, und zwar im Verhältnis von 5 zu 3, d. h. 3 Atome Chlornatrium wirken wie 5 Atome Salzsäure.

2) Bei erhöhter Temperatur nimmt die Intensität einer Eisenchloridlösung sehr merkbar zu. Eine ungefähr  $30^{\circ}$  betragende Erwärmung brachte eine Intensitätserhöhung von 1.0 auf 1.4 bis 1.5 hervor.

3) Die Intensität einer Eisenchloridlösung verändert sich nicht im Tempo des Verdünnungsprozesses oder Temperaturwechsels, sondern hängt wesentlich von der seit der räumlichen oder calorischen Veränderung verflossenen Zeit, d. h. von dem Alter der Lösung ab. Eine durch Verdünnung mit Wasser dargestellte oder eine erwärmt gewesene Eisenchloridlösung geht nur allmählich auf das ihr zukommende mögliche Intensitätsminimum herab.

Die beobachteten Erscheinungen lassen vermuten, daß Eisenchlorid in seinen Lösungen einer chemischen Veränderung anheimfällt. Indem es durch Wasser an Intensität verliert, nähert es sich dem Ferridsulphat und -nitrat, welche beide in reiner (von gelbem oder braunem basischen Salz freier) Lösung farblos sind, ganz wie auch bei zunehmendem Verdünnungsgrad die Chloride des Kupfers, Nickels und Cobalts in wässriger Lösung den Nitraten und Sulphaten sich chromatisch nähern. Man wird diese Veränderung bis auf Weiteres als den Uebergang aus wasserfreiem Chlorid in salzaures Oxyd aufzufassen haben.

Zusatz von Salzsäure wirkt dieser Zersetzung entgegen, weil er die Berührungspunkte zwischen den Atomen des Eisens und Chlors vermehrt.

Salmiak und Chlornatrium dürften die Widerstandsfähigkeit des Eisenchlorids gegen eindringende Wassermoleküle erhöhen durch Bildung von beständigeren Chlorsalzen, wie solche deutlicher für Platinchlorid nachgewiesen sind.

Durch Temperaturerhöhung wird die Beweglichkeit und Bewegungsgeschwindigkeit der in der Lösung befindlichen, gegen einander gravitierenden Eisen- und Chromatome gesteigert und deren Aneinanderlagerung befördert.

Der beobachtete Einfluß des Alters auf die Intensität deutet darauf

hin, dass die Wiedereinnahme einer Gleichgewichtslage nach erfolgter Störung ebenso wenig momentan geschieht in den unmeßbaren kleinen Distanzen der chemisch gegeneinander gravitirenden Atome einer Lösung, als in den nach Sonnenfernen zu berechnenden Distanzen der Himmelskörper; er beweist's das Dasein einer chemischen Trägheit.

Die Intensität des reinen Eisenchlorids ist noch nicht bekannt. Man wird sie vielleicht aus vollständigen Beobachtungsreihen über die Intensität von wässrigen Eisenchloridlösungen mit verschiedenem Gehalt an Salzsäure, Chlornatrium u. s. w. erschließen können. Der kürzeste und sicherste Weg aber dürfte sein, eine Lösung von sublimirtem Eisenchlorid in wasserfreiem Zinncchlorid oder dergleichen chromometrisch zu prüfen. Absoluter Alkohol verhält sich, nach gemachten Beobachtungen über den Chromatismus einer alkoholischen Kupferchloridlösung, gegen Eisenchlorid ähnlich wie Wasser.

Wahrscheinlich beträgt die specifische Intensität des unzersetzten wasserfreien Eisenchlorids mehr als das Doppelte von derjenigen des Ferridacetats. In Qualität steht das Eisenchlorid etwas oberhalb des Kaliumbichromats, d. h. es absorbirt etwas mehr Roth und erscheint deshalb etwas grüner als letztergenanntes.

Aufser mit oben erwähnten Zusätzen ist Eisenchlorid in 2 Fällen auch mit Essigsäure versetzt worden. Dieselbe hat eines Theils intensitätssteigernd gewirkt, wie Salzsäure, andern Theils aber zugleich die Entstehung von Ferridacetat verursacht.

In ersterer Beziehung haben in concentrirterer Lösung 11 Atome, in (zweifach) verdünnter 9 Atome Essigsäure wie 1 Atom Salzsäure gewirkt.

In letzterer Beziehung haben in der concentrirten Lösung 11 Atome, in der verdünnteren 10 Atome Essigsäure 1 Atom Salzsäure aus der Verbindung mit Eisenoxyd verdrängt.

Demnach hat die Essigsäure in beiden Beziehungen nur ungefähr ein Zehntel der Energie der Salzsäure gezeigt.

Da nach früheren, unter ähnlichen Bedingungen ausgeführten Versuchen ungefähr 5 Atome Essigsäure 1 Atom Schwefelsäure aus der Verbindung mit Eisenoxyd auszutreiben vermögen, muss man schließen, dass Salzsäure bei mittlerer Temperatur und in Lösungen, in welchen sie eine geringe Tension hat, eine fast doppelt so starke Säure ist als Schwefelsäure.

Zu ähnlichen Schlüssen führen die Beobachtungen über die leichtere Löslichkeit der Metalle und Metalloxyde in Salzsäure, sowie über die geringere Geneigtheit der Chloridlösungen zum Zerfallen in basische Verbindungen (beides natürlich für solche Metalle, deren Reaction nicht durch Entstehung unlöslicher oder schwer löslicher Verbindungen getrübt ist) — ferner über die kräftigere Einwirkung der (verdünnten) Salzsäure auf Cellulose, Stärke und Zucker. Unter anderen Bedin-

gungen, wenn nämlich die Tension der Salzsäure derjenigen der Atmosphäre sich nähert, ist Schwefelsäure entschieden stärker als Salzsäure. In gleicher Weise aber wird nach derselben Richtung hin Schwefelsäure von Phosphorsäure und diese von Kieselsäure übertrffen, während sie bei gewöhnlicher Temperatur und in wässrigen Lösungen einander im umgekehrten Sinne untergeordnet sind.

In einer früheren Arbeit ist mitgetheilt worden, daß Ferridacetat in stark essigsaurer Lösung durch Zusatz von Alkalichlorür oder -sulphat nicht merkbar verändert wird. Diese Beobachtung mit der eben besprochenen Einwirkung der Essigsäure auf Eisenchlorid und Ferridsulphat zusammengestellt, führt zu dem Schluss, daß Salz- und Schwefelsäure aus ihren Alkaliverbindungen durch Essigsäure (bei mittlerer Temperatur) nicht ausgetrieben werden können.

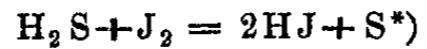
67. Alex. Naumann:

I. Ueber das verschiedene Verhalten von Jod gegen Schwefelwasserstoff unter verschiedenen Umständen und dessen Ursachen.  
II. Zur Darstellung wässriger Jodwasserstoffsaure.

I.

Mehrtägiges Durchleiten von trockenem Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von Jod in trockenem Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur führte zu dem Ergebnis, daß Schwefelwasserstoff auf Jod, welches in entwässertem Schwefelkohlenstoff gelöst ist, ferner auf festes und auch auf gasförmiges Jod bei Ausschluß von Wasser nicht einwirkt. Die Notwendigkeit des Wassers für die Umsetzung von Jod und Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff und Schwefel zeigt sich auch dadurch, daß eine durch Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff beim Aufbewahren den Geruch nach Schwefelwasserstoff nicht verliert, aber beim Schütteln mit Wasser letzteres durch Ausscheidung von Schwefel trübt.

Die einschlagenden thermischen Verhältnisse geben Aufschluß über dieses Verhalten des Jods zu Schwefelwasserstoff. Die durch die Gleichung



ausgedrückte Umsetzung bedingt eine Wärmebindung von  $5480^{**}) + 2.3600^{**}) = 12680$  Wärmeeinheiten. Sie findet deshalb bei gewöhnlicher Temperatur für sich allein nicht statt. Wenn dieselbe nun bei

\*) Dieselbe soll nur in einfachster Weise die Mengenverhältnisse der vor und nach der Umsetzung vorhandenen Körper darstellen.

\*\*) Favre und Silbermann, Ann. chim. phys. (3) XXXVII, 456; Jahresber. für Chemie f. 1853, 18.

Gegenwart von Wasser vor sich geht, so liegt der Grund hierfür darin\*), daß durch Lösen des gebildeten Jodwasserstoffs 37800\*\*) Wärmeeinheiten frei werden. Es beträgt dann die Gesammtwärmeentwicklung  $= 37800 + X - 12680 = 25120 + X$  Wärmeeinheiten, wo  $X$  die nach angestellten Versuchen an sich negative Lösungswärme des Jods bedeutet, genommen mit positivem Vorzeichen.

Da aber aus besonderen Beobachtungen hervorging, daß durch Absorption gleicher Mengen von Jodwasserstoff um so weniger Wärme frei wird, je mehr Jodwasserstoff das Wasser schon enthält, so muß der positive Summand der Gesammtwärmeentwicklung in dem Maße abnehmen, als sich der Jodwasserstoff in der Flüssigkeit anreichert, bis die positiven und negativen Wärmeentwickelungen sich gegenseitig geradezu aufheben, die Gesammtwärmeentwicklung also Null wird.

Die hiernach bestehende Erwartung, daß der bei Gegenwart von Wasser vor sich gehenden Einwirkung des Jods auf Schwefelwasserstoff durch eine bestimmte Concentration der entstehenden Jodwasserstofflösung, bei welcher gasförmiger Jodwasserstoff noch unter Wärmeentbindung absorbirt werden müsse, eine Grenze gesteckt sei, wurde durch angestellte Versuche vollkommen bestätigt, und sprach für sie auch schon der an Lebhaftigkeit allmählich abnehmende Verlauf der Reaction. Der nicht überschreitbaren Concentration der wässrigen Jodwasserstofflösung entspricht ein specifisches Gewicht von 1,56 bei gewöhnlicher Temperatur, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, während die bei 127—128° unter gewöhnlichem Luftdruck überdestillirende Säure das specifische Gewicht 1,67 zeigte und nach de Luynes\*\*\*) eine bei 0° gesättigte Lösung das specifische Gewicht 1,99 hat.

Besondere Versuche bestätigten ferner, daß diese wässrige Jodwasserstofflösung von dem specifischen Gewicht 1,56 einströmendes Jodwasserstoffgas unter bedeutender Temperaturerhöhung absorbirt.

Das näher untersuchte verschiedene Verhalten von Jod gegen Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur unter verschiedenen Umständen ist demnach auf eine gemeinsame durchgreifende Ursache, auf die mit den chemischen Vorgängen verknüpften Wärmeentwickelungen, zurückzuführen. Es stimmt dasselbe mit der Erfahrung überein, daß — mit wenigen und zudem eine anderweitige Erklärung gestattenden Ausnahmen — die Bildung solcher chemischen Verbindungen nach festen Verhältnissen, deren Energie größer ist, als diejenige der in ihnen enthaltenen Elemente im freien Zustande, sowie überhaupt

\*) Worauf früher Schröder van der Kolk (Pogg. Ann. 1867, CXXXI, 411) hingewiesen hat.

\*\*) Favre und Silbermann, Ann. chim. phys. (3) XXXVII, 412; Jahresber. für Chemie f. 1858, 12.

\*\*\*) Jahresber. für Chemie f. 1864, 498.

diejenigen, bestimmten Verhältnissen folgenden, chemischen Umsetzungen, welche für sich unter Wärmebindung vor sich gehen müssten, so zu sagen indirekte sind, d. h. nur gleichzeitig und in nothwendigem Zusammenhang mit anderen unter bedeutenderer Wärmeentbindung vor sich gehenden Umsetzungen statt haben.

## II.

Die in vorstehender Mittheilung niedergelegte Thatsache, dass Schwefelwasserstoff auf Jod, welches in entwässertem Schwefelkohlenstoff gelöst ist, bei Ausschlus von Wasser nicht einwirkt, insbesondere auch der einfache Versuch, dass eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff beim Aufbewahren den Geruch nach Schwefelwasserstoff nicht verliert, aber beim Schütteln mit Wasser dieses durch Ausscheidung von Schwefel trübt, sprechen schon für sich gegen die von A. Winkler\*) empfohlene Darstellung wässriger Jodwasserstoffsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, welche mit Wasser überschichtet ist. Nach ihnen kann unmöglich innerhalb der Schwefelkohlenstoffsicht die Reaction stattfinden und der gebildete Jodwasserstoff von der überstehenden Wassersäule absorbirt werden, wie Winkler behauptet; denn die Umsetzung geht nur da vor sich, wo Wasser zur Absorption des Jodwasserstoffs vorhanden ist, da die Absorptionswärme die unumgängliche Bedingung für ihren Eintritt ist.

Dem entsprechend liess eine directe Prüfung die Angaben, welche einen Vorzug des Winkler'schen Verfahrens begründen sollen, als nicht zutreffend erscheinen.

Die Umsetzung geht vorzugsweise an der Grenzfläche zwischen Schwefelkohlenstoff und Wasser vor sich, wie sich an der Ausscheidung des Schwefels erkennen lässt. Selbst wenn man eine concentrirte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit dem doppelten Volum des letzteren verdünnt, löst sich der abgeschiedene Schwefel nicht vollständig, sondern schwimmt an der Grenze und in der wässrigen Flüssigkeit. Ferner hängen sich in der Schwefelkohlenstoffsicht schmierige Massen hier und da an die Wandungen des Glascylinders an, welche wohl als Verbindungen von Jod und Schwefel betrachtet werden dürfen, so dass demnach durch den ausgeschiedenen Schwefel der Lösung sogar Jod entzogen würde. (Nach Winkler bleibt Alles flüssig.)

Nachdem in einem hohen, aber engen Gefäß frisch destillirter und nicht sauer reagirender Schwefelkohlenstoff mit Jod gesättigt, mit dem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff verdünnt und mit Wasser überschichtet worden war, ging Schwefelwasserstoff grosstheils unzersetzt

\*) J. f. pr. Chem. CII, 33.

durch, wiewohl in jeder Sekunde nur eine Blase aus einem Rohr von mittlerer Weite sich entwickelte. (Nach Winkler findet auch bei raschem Gang kein Verlust an Schwefelwasserstoff statt.)

Eine dermaßen rasche Umsetzung, dass selbst ein sehr starker Schwefelwasserstoffstrom fast vollständig absorbiert wird, tritt erst dann ein, wenn die wässrige Flüssigkeit selbst durch allmählich gestiegenen Jodwasserstoffgehalt ein gutes Lösungsmittel für Jod geworden ist. Dann hat sich aber auch ihr specifisches Gewicht erhöht, so dass der Schwefelkohlenstoff zunächst in ihr und bald auf ihr schwimmt. Es wird unter diesen Umständen die wässrige Flüssigkeit immer zuerst entfärbt und die Entfärbung des Schwefelkohlenstoffs wird durch Schütteln mit der jodentziehenden wässrigen Flüssigkeit beschleunigt. Der Schwefelkohlenstoff wirkt also eher hindernd als fördernd.

Eine gelbe wässrige Jodwasserstoffsäure, auf welcher die schwefelkohlenstoffige Flüssigkeit schon einige Zeit vor dem Verschwinden des Jods schwamm, zeigte das specifische Gewicht 1,34, während sich 1,56 erreichen lässt. Bei ihrer langsamten Destillation war bis 126° schon die Hälfte des Flüssigkeitsvolums übergegangen.

Zur Darstellung wässriger Jodwasserstoffsäure vermittelst Jod und Schwefelwasserstoff möchte es sich daher empfehlen, den Schwefelkohlenstoff bei Seite zu lassen und anfänglich in kleinem Maafsstabe zu arbeiten, bis durch grössere Lösungsfähigkeit der entstandenen wässrigen Jodwasserstoffsäure für Jod die Reaction einen lebhaften Verlauf erreicht hat. Man kühlte dann ab und fügt, in dem Maafse als die Umsetzung bei Annäherung an die nicht überschreitbare Grenze sich verlangsamt; außer Jod nach und nach Wasser hinzu. Auf diese Weise wird selbst ein sehr starker Schwefelwasserstoffstrom auf die Dauer so gut wie vollständig verschluckt und werden in kurzer Zeit grössere Mengen einer Säure von nahe 1,56 specifischem Gewicht bereitet, von welcher nur ein kleines Bruchtheil unterhalb 127° überdestillirt, die Hauptmasse also von dem specifischen Gewicht 1,67 erhalten wird.

Selbstverständlich wird das Verfahren noch bequemer und fördernder, wenn man von Anfang an etwas Jodwasserstoffsäure anwenden kann.

Will's Laboratorium zu Gießen, April 1869.

#### 68. K. Kraut: Ueber das Perubalsamöl.

(Mitgetheilt von Herrn H. L. Buff.)

Schüttelt man Perubalsam mit Kalilauge, so scheidet sich das seifenartige Gemenge nach einigem Stehen in zwei Schichten, deren eine, je nach Concentration der Kalilauge, obere oder untere, das

Perubalsamöl von Stoltze darstellt. Dieser Körper ist später von Fremy als Cinnamcin bezeichnet, von Plantamour, Fremy und Deville, endlich von Scharling untersucht; vor 11 Jahren habe ich dann versucht, die von den genannten Chemikern erhaltenen Resultate in Uebereinstimmung mit anderweit gewonnenen Erfahrungen zu deuten.\*)

Ich habe mir niemals verhehlt, daß meine Vermuthungen der experimentellen Bestätigung bedürftig seien und eine Untersuchung des Perubalsamöls bereits vor längerer Zeit begonnen. Der Umstand, daß M. Delafontaine\*\*) über die Bestandtheile des Perubalsams und E. Grimaux\*\*\*) über Zimmtsäure-Benzyläther neuerdings Mittheilungen gemacht haben, veranlaßt mich nun, über die bis jetzt erhaltenen Resultate zu berichten.

Durch gebrochene Destillation, welche zweckmäßig unter verminderter Druck und im Kohlensäurestrom vorgenommen wird, gelingt es das Perubalsamöl in drei Antheile zu sondern.

a) Der erste Antheil geht gegen  $200^{\circ}$  über und beträgt sehr wenig. Er hält 76.20 Proc. C, 6.68 H, wird durch Chromsäure ohne Entwicklung von Kohlensäure unter Aufnahme von 27.96 Proc. Sauerstoff (Rechn. = 29.63 Proc.) in Benzoësäure verwandelt, deren Schmelzpunkt bei 119.05 bis  $120^{\circ}$  lag. Er ist also nicht völlig reiner Benzylalkohol.

b) Der zweite Antheil bildet die Hauptmenge. Er geht gegen  $300^{\circ}$  über, hält 79.09 Proc. C, 6.00 H und wird durch weingeistiges Kali in Benzylalkohol und Benzoësäure zerlegt. Dieser Antheil ist also Benzoësäure-Benzyläther.

c) Der dritte Antheil des Perubalsamöls geht etwa bei Quecksilbersiedhitze über, hält 81.21 Proc. C, 6.12 H und zerfällt mit weingeistigem Kali in Benzylalkohol und Zimmtsäure. Er ist also Zimmtsäure-Benzyläther.

Die freien Säuren, welche der Perubalsam enthält, sind Zimmtsäuren und sehr wenig Benzoësäure. Diese letztere Säure und ebenso die kleine Menge Benzylalkohol, welche ich im Perubalsamöl fand, mögen durch das angewandte Alkali aus Benzoësäure-Benzyläther erzeugt sein.

Bis hierher bestätigen meine Versuche die Ansichten, welche ich vor 11 Jahren in Bezug auf die Arbeiten meiner Vorgänger aussprach, wenngleich ich das Vorkommen von Benzoësäure-Benzyläther im Perubalsamöl aus ihnen nicht zu erkennen vermochte, sondern das Cinnam-

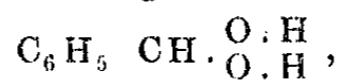
\*) S. d. Literatur in Gmelin's Handbuch VI, 638; ferner Ann. Pharm. 107, 208; 109, 255.

\*\*) N. Arch. ph. nat. 38, 811; Zeitschr. f. Chem. 1869, 156.

\*\*\*) Compt. rend. 67, 1049; Par. Soc. Bull. 11, 123; Zeitschr. f. Chemie 1869, 157.

mein ausschliesslich für Zimmtsäure-Benzyläther hielt. Noch jetzt aber muss ich glauben, dass Fremy und Plantamour einen Perubalsam untersuchten, welcher reicher an Zimmtsäure-Benzyläther war, als der meinige; es ist, wie man von der Benzoë weiß, der Fall wohl constatirt, dass eine Drogue bald Zimmtsäure bald Benzoësäure hält.

Aber bei einem etwas abgeänderten Verfahren der Untersuchung bin ich auf einen Bestandtheil des Perubalsamöls gestossen, welcher mir unerwartete Schwierigkeiten bereitet hat. Wird nämlich das rohe, nicht vorher der Destillation unterworfone Perubalsamöl mit wenige- stigem Kali zerlegt, so zeigt der erhaltene Benzylalkohol durch weniger constanten Siedepunkt und einen um etwa 3 Proc. zu kleinen Kohlen- stoffgehalt die Gegenwart eines zweiten Bestandtheils an, den ich aber noch nicht auszusondern vermochte. Trotz dieser Beimengung ent- entwickelt er bei der Oxydation mit Chromsäure keine Kohlensäure und wird völlig in Benzoësäure verwandelt. Die Bestimmung des ver- brauchten Sauerstoffs und der entstandenen Menge Benzoësäure muss ergeben, ob hier, wie ich für möglich halte, Oxybenzylalkohol,



vorliegt.

Ich verschiebe die Mittheilungen über die Eigenschaften der so erhaltenen Producte und bemerke nur noch, dass entgegen der Beob- achtung Delafontaine's der von mir untersuchte Perubalsam keinen freien oder gebundenen Zimmtalkohol enthielt.

Hannover, 20. April 1869.

#### 69. Ed. Czumpelik: Ueber das Cumonitrilamin.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Hr. P. Griess hat der Gesellschaft vor einiger Zeit über eine krystallinische Base\*)  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$  berichtet, welche sich neben Wasser, kohlensaurem Ammoniak und Ammoniumcyanid bildet, wenn das aus Benzaminsäure durch die Einwirkung des Cyans entstehende Additions- product der trockenen Destillation unterworfen wird.

Hr. Prof. A. W. Hofmann erinnerte bei dieser Gelegenheit daran, dass er demselben Körper schon früher\*\*) in einer andern Reaction, nämlich bei der Reduction des aus dem Benzonitril ent- stehenden Nitroproducts, begegnet sei. Gleichzeitig theilte er neuere Versuche über diese Base mit, welche dieselbe unzweideutig als das

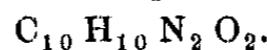
\*) Diese Berichte, I. Jahrg., S. 191.

\*\*) Proceedings of the Royal Society, vol. X. S. 599.

Nitril der Benzaminsäure, als Amidobenzonitril oder Benzonitrilamin, charakterisiren.

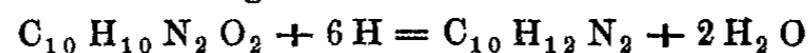
Von Hrn. Prof. Hofmann aufgefordert, eine mit der Benzoësäure homologe Säure in der angedeuteten Richtung zu untersuchen, habe ich zu diesem Ende die Cuminsäure  $C_{10}H_{12}O_2$  gewählt und erlaube mir, heute der Gesellschaft die Ergebnisse meiner Versuche vorzulegen.

Den Ausgangspunkt bildete das von Field beschriebene Cumonitril, welches auf bekannte Art aus dem Cuminamid dargestellt wurde. Dies mußte zunächst in Nitrocumonitril verwandelt werden. Zu dem Ende wird das Cumonitril in ein Gemenge von rauchender Salpeter- und Schwefelsäure tropfenweise und unter Abkühlung eingetragen und die Lösung alsdann in kaltes Wasser gegossen, aus dem sich das nitrierte Cumonitril als schnell zu Boden sinkende Krystallmasse ausscheidet. Durch Lösen desselben in Alkohol und Umkrystallisiren erhält man den Nitrokörper in sehr schönen weißen Krystallen, die in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind und den Schmelzpunkt  $71^{\circ} C.$  zeigen. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung



Bei der Verbrennung gaben nämlich 0,626 Substanz 1,448 Kohlensäure und 0,2984 Wasser entsprechend 63,07% Kohlenstoff und 5,39% Wasserstoff. Die oben erwähnte Formel verlangt 63,15% Kohlenstoff und 5,26% Wasserstoff.

Wird das so erhaltene Nitrocumononitril in Alkohol gelöst und der Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascendi* (mittelst Zink und Chlorwasserstoff entwickelt) ausgesetzt, so nimmt die Verbindung nach der bei Nitrokörpern beobachteten Metamorphose unter Eliminirung von Sauerstoff ein Molecul Wasserstoff auf und verwandelt sich in eine mit dem Amidobenzonitril homologe Base, in das Amidoicumonitril, nach der Gleichung



Die Darstellung der Base gelingt leicht auf folgende Weise:

Ist die Ueberführung des Nitrocumononitrils in die Base vollendet, was man daran erkennt, daß eine Probe mit Wasser versetzt sich nur noch wenig trübt, so wird die Flüssigkeit von dem Zink abfiltrirt, mit starker Natronlauge bis zur Lösung des ausgechiedenen Zinkhydrats versetzt und die sich abscheidende alkoholische Schicht, welche die Base enthält, abgehoben. Nach der Entfernung des Alkohols durch Destillation, Zusatz von Wasser und Behandlung mit Aether erhält man die Base in ätherischer Lösung. Diese Lösung wird von der wässrigen Schicht getrennt und durch Destillation auf dem Wasserbade vom Aether befreit. Wenn der Aether entfernt ist, destillirt man die Flüssigkeit über freiem Feuer, wo bei etwa  $305^{\circ} C.$  die Base

als ein ölartiger aromatischer Körper übergeht, der sehr bald zu Krystallen erstarrt.

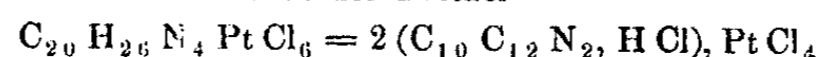
In Wasser ist die Base schwer löslich, aus der Lösung krystallisiert sie in grossen Nadeln; dagegen löst sie sich leicht in Alkohol und Aether, aus welchen Lösungen die Base minder leicht in guten Krystallen erhalten wird. Der Schmelzpunkt des Cumonitrilamins liegt bei  $45^{\circ}$ , der Siedepunkt bei  $305^{\circ}$  C., indessen ist diese Temperaturangabe vielleicht nicht ganz genau, da ich nur eine mässige Quantität des neuen Körpers zu meiner Verfügung hatte.

Mit Säuren liefert die Base sehr gut krystallirbare Salze. Das salzaure Salz krystallisiert in farblosen sechsseitigen Tafeln, das schwefelsaure Salz schieft in sehr schönen langen, bündelförmig an einander gereihten Nadeln an, während das salpetersaure Salz in sternförmig gruppierten Nadeln sich absetzt. In Wasser und Alkohol sind diese Salze sehr leicht löslich.

Mit Platinchlorid verbindet sich das Cumonitrilamin zu einem gut krystallisierten Doppelsalz. Bei der Kohlenstoff- und Platinbestimmung dieses Salzes wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0.41 Substanz gaben 0.49 Kohlensäure und 0.136 Wasser.  
II. 0.341 Substanz hinterliessen 0.0915 Platin.

Diese Zahlen führen zu der Formel



	Theorie	Versuch	
		I.	II.
C <sub>20</sub>	240	32.74	32.61
H <sub>26</sub>	26	3.54	3.69
N <sub>4</sub>	56	7.68	—
Pt	198	26.97	—
Cl <sub>6</sub>	213	29.07	—
	733	100.00	—

Die Versuche und Zahlen stimmen so gut mit den von der Theorie verlangten Werthen überein, dass es nicht nöthig erschien, die Base selbst zu analysiren, deren Formel C<sub>10</sub> H<sub>12</sub> N<sub>2</sub> durch die Untersuchung des Platin Salzes hinreichend festgestellt ist.

Noch mag hier erwähnt werden, dass sich auch bei der Darstellung des Cumonitrilamins aus dem Nitrocumonitril ein intermediärer Körper bildet, offenbar demjenigen analog, welcher bei den entsprechenden Versuchen in der Benzoëreihe entsteht und von Hrn. Prof. Hofmann bereits flüchtig angedeutet worden ist.

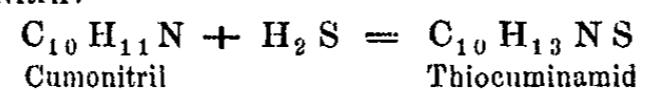
70. Ed. Czumpelik: Ueber die dem Benzylamin entsprechende  
Base der Cuminreihe.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts - Laboratorium.)

Die Darstellung einer gröfseren Menge Cumonitrils für die Zwecke der in der vorliegenden Notiz beschriebenen Versuche gab Veranlassung auch die Hydrogenisirung dieses Körpers auszuführen.

Ich habe zu dem Ende denselben Weg eingeschlagen, den Hr. Prof. Hofmann bei der Darstellung des Menaphylamins befolgt hat\*), und der sich bekanntlich von dem Mendius'schen Verfahren dadurch unterscheidet, dass, statt das Nitril selbst mit Wasserstoff in *statu nascendi* zu behandeln, das Nitril zunächst in das entsprechende Thioamid übergeführt und erst letzteres dem Reductionsprocesse unterworfen wird.

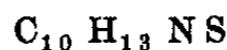
Das Thioamid der Cuminreihe, also das Thiocuminamid ist bis jetzt nicht dargestellt worden. Es entsteht sehr leicht, wenn man Camonitril in alkoholischen Ammoniak auflöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt; sehr bald setzen sich schöne Nadeln ab, deren Menge durch Zusatz von Wasser noch vermehrt wird. Diese Krystalle sind unlöslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol. Sie entstehen einfach durch Anlagerung eines Moleküls Schwefelwasserstoff an das Nitril:



Die Natur des Körpers wurde durch die Schwefelbestimmung festgestellt.

0.6 Grm. Thiocuminamid mit Kaliumnitrat und Natriumcarbonat geschmolzen lieferte 0.779 Bariumsulfat = 17.83 pCt. Schwefel.

## Die Formel



verlangt 17.87 ♂.

Wird das Thioamid in warmen Alkohol gelöst und mit Salzsäure und Zink versetzt, so giebt sich die Einwirkung momentan durch Ausscheidung von Schwefelwasserstoff zu erkennen. Man lässt den nascenten Wasserstoff so lange einwirken, als sich noch Schwefelwasserstoff in reichlicher Menge entwickelt. Ist die Reaction zu Ende, so wird die Flüssigkeit mit Natronlauge bis zur Lösung des Zinkhydrats versetzt, die alkoholische Schichte abgehoben, der Alkohol im Wasserbade verdampft und die zurückbleibende Base, welche sich in Gestalt von Oeltröpfchen abscheidet, in Aether aufgenommen. Nachdem der Aether verdampft ist, bleibt die Base als Oel zurück, das sehr leicht Kohlensäure aus der Luft anzieht. Mit Chlorwasserstoffsäure liefert sie ein sehr gut und sehr leicht krystallisirbares Salz, mit Platinchlorid

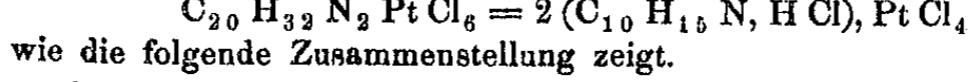
<sup>\*)</sup> Diese Berichte, I. Jahrg., S. 100.

ein in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches krystallisiertes Doppelsalz.

Um die Zusammensetzung der durch Wasserstoffaddition aus dem Cumonitrit gebildeten Base durch einige Zahlen zu fixiren, wurde das zuletzt genannte Platinsalz analysirt.

I. 0.562 Platinsalz gaben bei der Verbrennung 0.694 Kohlensäure und 0.218 Wasser.

II. 0.406 Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0.1124 Platin. Diese Zahlen führen auf die Formel



	Theorie	Versuch	
		I.	II.
C <sub>20</sub>	240	33.78	33.67
H <sub>32</sub>	32	4.15	4.34
N <sub>2</sub>	28	3.94	—
Pl	198	27.18	—
Cl <sub>6</sub>	213	29.95	—
	711	100.00	—

Das Thioamid verhält sich also genau wie die übrigen bis jetzt untersuchten Thioamide:



Die hier vorliegende Base, welche man mit dem Namen Cumylamin bezeichnen könnte, ist offenbar identisch mit dem primären Monamin, welches schon früher Rossi\*) bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Chlorid des Cuminalkohols erhalten hat.

Zu dem von Barlow dargestellten isomeren Cymidin\*\*) steht das Cumylamin in derselben Beziehung wie das Benzylamin zu dem Tolidin.

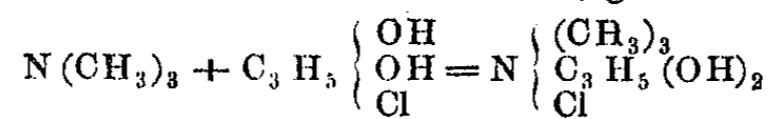
#### 71. V. Meyer: Ueber Trimethylglycerammonium.

Die Constitution des Neurins wurde zuerst aufgeklärt durch die Untersuchungen von Baeyer, welcher durch Einwirkung von Jodwasserstoff und von Chloracetyl die Hydroxylgruppe in demselben nachwies. Dies veranlaßte mich, eine dem Neurin analog zusammengesetzte Base mit 2 Atomen Hydroxyl darzustellen, um diese in ähnlicher Weise zu untersuchen. Den Weg zur Darstellung derselben zeigte die von Wurtz gefundene Synthese des Neurins aus Trimethylamin und Glycolchlorhydrin.

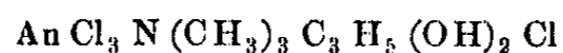
\*) Ann. Chem. Pharm., Suppl. I., 141.

\*\*) Ann. Chem. Pharm., LXXXVIII., 245.

Läßt man Trimethylamin auf Glycerinmonochlorhydrin einwirken, so tritt eine der Wurtz'schen Synthese völlig analoge Reaction ein; durch Addition gleicher Moleküle der beiden angewandten Substanzen erhält man das salzaure Salz einer neuen Base, gemäß der Gleichung:



Monochlorhydrin wurde mit Trimethylamin, welches durch Kälte verflüssigt war, in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade erhitzt. Nach längerer Einwirkung war alles Trimethylamin, welches Anfangs als eine wasserhelle Schicht über dem Chlorhydrin schwamm, verschwunden und an dessen Stelle hatten sich feine weisse Nadeln gebildet. Diese wurden vom überschüssigen Chlorhydrin getrennt, in Wasser gelöst und nach passender Reinigung die Lösung mit Goldchlorid versetzt. Die so erhaltene Goldverbindung besteht hauptsächlich aus einem krystallisirenden Doppelsalze, welches durch seine grössere Löslichkeit in Wasser von einem gleichzeitig gebildeten amorphen Goldsalze getrennt wurde. Ersteres ist das Golddoppelsalz der gesuchten Base:



Das Trimethylglycerammoniumchlorid-Goldchlorid bildet kleine, orangefarbene, stark glänzende Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten werden. Auch in absolutem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich. Dasselbe ist schmelzbar; kleine Verunreinigungen bewirken, dass dasselbe schon in siedendem Wasser schmilzt; im reinen Zustande schmilzt es erst bei etwa 190° zu einem dunkelgelben Oele. Mit trocknem Aetzkalk erhitzt, verkohlt es unter Freiwerden von Trimethylamin.

Das Trimethylglycerammoniumchlorid selbst bildet weisse, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, die bei lange andauerndem Kochen mit Barytwasser allmählich unter Bildung von Trimethylamin zersetzt werden. —

Ich beabsichtige demnächst, die Base näher zu untersuchen und besonders die Einwirkung von Säurechloriden und von HJ auf dieselbe zu studiren. Da Baeyer aus dem Neurin (der entsprechenden Oxäthylenverbindung) mittelst HJ ein jodirtes Jodammonium erhalten hat, welches mit Silberoxyd die Vinylbase giebt, so lässt sich vermutlich auf ähnliche Weise die neue Base in die der Vinylverbindung entsprechende Base überführen; indem die beiden OH-Gruppen durch Jod, oder indem eines derselben durch Jod, das andere durch Wasserstoff ersetzt werden, gelangt man vielleicht zu Basen, welche die Radicale  $\text{C}_3\text{H}_5\overset{\text{H}}{\text{J}}$  oder  $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}_2$  enthalten, und aus denen durch Austritt von Jodwasserstoff entweder eine Allylbase oder eine noch

ungesättigtere Verbindung, in welcher die Gruppe  $C_3H_3$  einwerthig auftrete, erhalten werden kann.

Laborat. des Hrn. Prof. Baeyer, den 24. April 1869.

Nachschrift. Nachdem ich Obiges geschrieben, ersehe ich aus einer „Mittheilung“ in der heute erschienenen No. 7 der Berichte der D. Chem. Gesellschaft, dass Hr. Dr. Liebreich dieselbe Base erhalten und in Bezug auf ihre Oxydation untersucht hat. In dieser Richtung werde ich demnach selbstverständlich keine Versuche anstellen.

Berlin, den 26. April 1869.

## Correspondenzen.

### 72. Ch. Friedel, aus Paris am 24. April 1869.

In der Sitzung der Société chimique vom 16. April schickte Hr. Dr. Monnier (aus Nyon) eine Abhandlung über eine lösliche, durch Wärme nicht coagulirbare Modification des Albumins ein. Diese Modification findet sich häufig dem käuflichen Eiweiß beigemischt. Hrn. Monnier gelang es, das Albumin in diesem Zustande zu erhalten, indem er Hühnereiweiß im Sonnenlichte langsam verdampfen ließ oder schnell in einem Wasserbade, nachdem es vorher längere Zeit dem Lichte ausgesetzt gewesen war. Beim Hinzufügen von Essigsäure, Ameisensäure, Citronensäure oder Weinsäure in verdünnten Lösungen wurde das nicht coagulirbare Eiweiß nicht gefällt, es erhielt aber dadurch die Eigenschaft, durch Wärme coagulirt zu werden. Es reichten 0,005 Grm. krystallisierte Essigsäure in 0,5 Cubikcentimeter Wasser gelöst hin, um 0,20 Gr. Eiweiß, das in 10 Cubikcentimeter Wasser gelöst war, wieder vollständig coagulirbar zu machen. Beim Vermehren des Albumins musste auch die Menge der Säure vermehrt werden. Wurde soviel Ammoniak, als zur genauen Sättigung der Säure nöthig war, hinzugefügt, so wurde dem Albumin die Eigenschaft, durch Wärme coagulirt zu werden, von Neuem entzogen.

Hr. Fausto Sestini theilte einige Beobachtungen über Propionylbromür und Jodür, über ihre Darstellung, und über die Siedepunkte der Chlorüre, Bromüre und Jodüre der Radikale der fetten Säuren mit.

Die HH. Grimaux und Ruotte haben das ätherische Oel von *Laurus Sassafras* studirt. Dieses Oel giebt nach den Untersuchungen des Hrn. St. Evre keinen Laurineencampher. Hr. St. Evre hat Krystalle gefunden entsprechend der Formel  $C_{10}H_{10}O_2$ , welche ein gebromtes Derivat gaben, das aber nicht vollkommen rein erhalten

wurde. Die Verfasser haben aus dem Oele einen Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_{10}H_{16}$  erhalten, der bei  $156^{\circ} - 157^{\circ}$  siedet, mit Chlorwasserstoff keine krystallisirbare Verbindung giebt, eine Dichte von 0,834 bei  $0^{\circ}$  hat, angenehm riecht und ein Drehungsvermögen von  $+17^{\circ}$  nach rechts besitzt. Außerdem haben sie einen anderen Körper erhalten, der bei  $230^{\circ} - 235^{\circ}$  siedet und eine der Formel  $C_{10}H_{10}O_2$  entsprechende Zusammensetzung hat. Er giebt ein gebromtes krystallisirbares Derivat von der Zusammensetzung  $C_{10}H_5Br_5O_2$ , das bei  $170^{\circ}$  schmilzt. Der Körper  $C_{10}H_{10}O_2$  zeigt weder mit Phosphorchlorid, noch mit Schwefelsäure, noch mit Jodwasserstoffsäure die charakteristischen Reactionen, er wird von ihnen verharzt. Aetzkali zieht eine kleine Menge eines Phenols aus. Die Function des Körpers  $C_{10}H_{10}O_2$  bleibt noch zu bestimmen.

Hr. Houzeau überreicht eine Notiz über die Gegenwart von aktivem Sauerstoff in der atmosphärischen Luft.

Hr. Tollens theilt mit, dass die Gegenwart von Salmiak, das heisst von Ammoniak, die charakteristische Färbung verhindert, welche Anilin beim Behandeln mit Chlorkalk zeigt.

Hr. A. Renard zeigt an, dass bei der massanalytischen Bestimmung des Zinks durch gelbes Blutlaugensalz dem Ammoniak etwas phosphorsaures Natron zugesetzt werden muss, um alles Mangan zu fällen. Im andern Falle bleibt etwas Mangan in Lösung und absorbirt ebenfalls Blutlaugensalz.

Hr. Ladenburg kommt auf die Formel  $C_6H_4C_3H_5OCH_3$  zurück, welche er vor einigen Jahren dem Anethol gegeben hat, und welche er seitdem durch neue Untersuchungen zu stützen suchte. Er hat das fragliche ätherische Oel mit Phosphorchlorid behandelt und so ein gechlortes Product neben dreifach Chlorphosphor erhalten. Dieses substituierte Anethol ist eine bei  $255^{\circ}$  siedende, bei niedriger Temperatur krystallisirende Flüssigkeit. Es scheint dem Verfasser, dass das Chlor in die Seitenkette eingetreten ist, denn er hat gefunden, dass es durch Acetoxyd  $C_2H_3O_2$  vertretbar ist. Das Acetat ist noch nicht vollständig untersucht, es ist der Aether des Alkohols einer neuen Reihe, welchen der Verfasser schon seit längerer Zeit darzustellen sucht. Andererseits ist es möglich gewesen, das dem Anethol entsprechende Phenol durch längeres Einwirken von Aetzkali zu erhalten.

Hr. Friedel theilt in seinem und Hrn. Ladenburg's Namen den weiteren Verlauf des Studiums der Derivate des Siliciumhexajodürs mit. Es ist ihnen gelungen, daraus eine kohlenwasserstoffähnliche Verbindung zu erhalten, in welcher die Gruppe  $Si_2$  gewissermassen einen Centralkern bildet, um welchen sechs Gruppen  $C_2H_5$  gelagert sind. Sie sind dazu gekommen durch Einwirkung von Siliciumhexajodür  $Si_2J_6$  auf Zinkäthyl bei gelinder Wärme. Das Product scheidet

sich beim Destilliren in Aethylsilicium, bei  $150^{\circ}$  —  $154^{\circ}$  siedend, und eine klare, ölige Flüssigkeit von schwachem, dem Aethylsilicium ähnlichen Geruche, welche bei  $250^{\circ}$  —  $253^{\circ}$  siedet. Sie brennt mit leuchtender Flamme unter Abscheidung eines Rauches von Kieselsäure. Die Verbindung ist sehr beständig; um sie zu reinigen, wurde sie sehr oft mit concentrirter Schwefelsäure gewaschen, welche einen durch Wasser fällbaren Körper, der wahrscheinlich Siliciumtriäthoxyd ist, wegnimmt. Die Analyse des gereinigten Körpers führte zu der Formel  $\text{Si}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ , welche auch durch die Dampfdichte gestützt wird. Diese letztere wurde ein wenig zu hoch gefunden (8,5 statt 7,96), aber der Ueberschuss erklärt sich durch eine geringe Zersetzung des Productes, welches sich bei der hohen Temperatur, bis zu welcher gegangen werden musste ( $300^{\circ}$ ), ein wenig zu oxydiren scheint. Schwefelsäure entzog dem Rückstande etwas. Man kann jedenfalls nicht zweifeln, daß ein Körper erhalten worden ist, der zwei Atome Silicium direct mit einander verbunden enthält und welcher mit dem Siliciumhexajodür und der Siliciumoxalsäure Glieder der Körperreihe bildet, welche man mit dem Namen der Siliciumäthylgruppe bezeichnen kann.

In der Sitzung der Akademie vom 20. April überreichten die Hrn. Friedel und Ladenburg eine Abhandlung über die verschiedenen Untersuchungen in Betreff der Siliciumäthylreihe, Arbeiten, welche in diesen Briefen nach und nach mitgetheilt worden sind.

Hr. Debray theilt der Akademie Beobachtungen über Dissociation des Eisenchlorids mit. Er hat bemerkt, daß, wenn man eine sehr verdünnte und fast farblose Lösung von neutralem Eisenchlorid erwärmt, sie sich von  $70^{\circ}$  an färbt und die Farbe des basischen Eisenchlorids annimmt. Diese Färbung bleibt auch nach dem Erkalten: die Eigenschaften des Eisensalzes sind wesentlich verändert, ohue daß ein Säureverlust stattgefunden hat. Beim Hinzufügen einer Kochsalzlösung entsteht ein gelatinöser Niederschlag von Eisenoxydhydrat. Wird dieser unmittelbar nachher ausgewaschen, so löst er sich in reinem Wasser; er verliert aber diese Eigenschaft, in Wasser löslich zu sein, wenn man ihn einige Tage mit der Kochsalzlösung in Beührung läßt. Wird die erwärmte Lösung der Dialyse unterworfen, so wird fast die ganze Menge Salzsäure des Eisens und lösliches Eisenoxyd abgeschieden, welches im Dialysator bleibt.

Die Eigenschaften dieses Oxyds sind dieselben wie die von Hrn. Graham's colloidalem Eisenoxyd, und ist demnach die Flüssigkeit als eine einfache Lösung dieses Oxyds in Salzsäure zu betrachten.

Wenn die Lösung unter Erneuerung des verdampften Wassers auf  $100^{\circ}$  erhalten wird, so verwandelt sich das lösliche Eisenoxyd in die von Hrn. Péan de St. Gilles beschriebene Modification um, welche sich durch den Wassergehalt und Verschiedenheiten in den Eigenschaften von Hrn. Graham's colloidalem Eisenoxyd unterscheidet.

Bei höherer Temperatur (250° — 300°) erhält man Blättchen von krystallisirtem Eisenoxyd.

Die beschriebenen Eigenschaften gestatten eine bessere Erklärung der Fällung von Eisenoxyd durch essigsäures Natrium bei der Trennung des Eisens vom Mangan, wenn man beide Metalle als Chlorverbindungen hat.

Hr. Chevrier hat das Studium der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf die Alkohole, das von Hrn. Cloëz angefangen worden war, wieder aufgenommen. Mit gewöhnlichem Alkohol erhält man Aethylsulfoxyporphorsäure, eine ölige, in Wasser unlösliche, nicht unzersetzt destillbare Flüssigkeit von der Zusammensetzung (PS)''' C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Mit Alkoholnatrium erhält man, wie dies auch schon Hr. Cloëz angiebt, den Aether (PS)''' (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, eine farblose, ölige, in Wasser unlösliche, widerlich riechende und mit Wasserdämpfen destillbare Flüssigkeit.

Amylalkohol liefert analoge Derivate, der Verfasser hat die Amylsulfoxyporphorsäure, einige Salze derselben und den Sulfoxyporphorsäure-amyläther dargestellt (PS)''' (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.

Hr. Rommier zeigt an, dass Kresylalkohol und Phenol in dem Destillationsprodukte von Kampfer mit geschmolzenem Chlorzink enthalten sei.

Hr. Maumené wendet seine Theorie auf die Einwirkung von Kalium auf Aethylenchlorid an und glaubt, damit die gleichzeitige Bildung von Aethylen und gechlortem Aethylen erklären zu können.

### 73. E. Meusel, aus London am 17. und 23. April.

Chem. soc. am 16. April.

In meinem Bericht vom 19. März theilte ich die von Chapman und Smith gemachten Beobachtungen über Gährungsbutylalkohol mit. Aus dem für jene Arbeit benutzten Rohmaterial erhielten sie ein Destillat zwischen 80—106°, welches normalen Butylalkohol enthielt.

Wie Fittig verwandelten sie durch BrH das durch Fractioniren kaum trennbare Gemisch von Alkoholen in Bromide, sie fractionirten hieraus normales C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br, das bei 70.5 (Fittig 71—71.5) kochte und ein spec. Gewicht von 1.3532 bei 16° besaß.

Da die Verwandlung des C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br durch Eisessig und NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> eine unvollständige war, behandelten sie mit Ammoniak und führten so das darin enthaltene Propyl in C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>H<sub>2</sub>N und C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O über.

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O siedet nach ihren Angaben bei 97° und hat das spec.

Gewicht 1.325 bei 16°; Oxydation desselben liefert nur  $C_3H_6O_2$ .  $C_3H_7J$  siedet bei 102°, spec. Gewicht 1.734.  $C_3H_7Br$  bricht beim Behandeln mit  $C_2H_5NaO$  nicht in  $C_3H_6$  ab.

A. Wanklyn gab durch eine vorläufige Mittheilung über zwei neue Verbindungen des Na, die er mit der Polyvalenz dieses Elementes erklärte, das Thema für eine interessante Discussion.

Krystalle, welche bei Einwirkung des Na auf  $C_2H_6O$  entstehen ( $C_2H_5NaO[C_2H_6O]^3$ ), liefern mit HCl eine Verbindung, die als Vereinigung von  $NaCl$  mit  $C_2H_6O$  angesehen werden kann; Wanklyn jedoch fasst das Na darin als polyvalent auf, ebenso wie in einer zweiten Verbindung  $C_4H_{12}Na_2SO_2$ , durch Anlagern von  $SH_2$  an  $(Na''[C_2H_4]'')OH$  erhalten. Nach ihm wäre Na in  $(C_2H_5NaO[C_2H_6O]^3)$  hexavalent.

Wanklyn bringt überhaupt die sogenannten Doppelsalze, wie das Krystallwasser in Beziehung zu der Valenz der Elemente.

Dr. Williamson, als Präsident, legte ganz besonderes Gewicht auf den richtigen Gebrauch der Worte Atomicität und Valenz (Quantivalenz).

In dem letzteren Wort liegt der Begriff der Veränderlichkeit in Verbindung oder Vertretung, der Menge nach, während diejenigen Chemiker, die Körper, wie  $PCl_5$  mit Atom- und Molecularbindung erklären, statt des Wortes Valenz den Ausdruck „Atomicität“ brauchen und damit den Begriff der Unveränderlichkeit verbinden.

Williamson vertrat die Ansicht, alle Elemente in grad- und ungradvalente einzuteilen und glaubt erst aus weiteren Forschungen schliessen zu dürfen, ob alle monovalenten auch tri- und pentavalent oder alle divalenten auch tetra- und hexavalent sein können.

Für eine grosse Zahl derselben hält er es für nachgewiesen und betrachtet Körper, wie  $NH_4Cl$  oder  $PCl_5$ , als wirkliche Moleküle, so lange sie überhaupt existiren, das heißt nicht über eine gewisse Temperatur erhitzt werden.

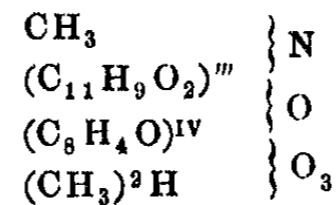
Des Ausdrucks „Atomicität“ bedient sich Williamson nur in dem von Hofmann vorgeschlagenen Sinn, nämlich zur Bezeichnung der Größe des Moleküls nach Atomen, so dass z. B. das Molekül des H 2 atomig, das des P 4 atomig genannt wird.

Betreffs der Polyvalenz des Na empfahl der Präsident besonders, nach Verbindungen zu suchen, in denen Na mit 3 oder mehr Atomen monovalenter Elemente verbunden sei; so z. B. würde ein  $NaCl_3$  viel conclusiver sein, als eine Verbindung wie  $Na(C_2H_3O)^3$ .

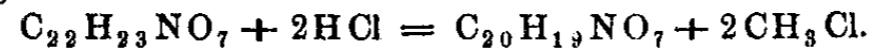
Eine der neueren Arbeiten in organischer Chemie, die Untersuchung über Narcotin, hat einen weiteren Zuwachs erhalten.

Matthiessen und Foster stellten 1864 durch zahlreiche Analysen von Präparaten verschiedenen Ursprungs die empirische Formel „ $C_{22}H_{23}NO_7$ “ für das Narcotin fest; sie zergliederten diese nach

von ihnen aufgefundenen Reactionen dieses Alkaloids und seiner Spaltungsproducte in die rationelle Formel:



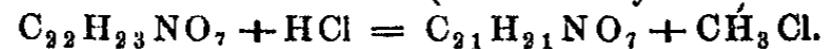
Durch Salzsäure, wie Jodwasserstoffsäure, gelang es, aus Opiansäure, dem Meconin, der Hemipinsäure, wie endlich auch aus Narcotin Methyl abzuspalten; ein Molekül Narcotin gab mit Jodwasserstoffsäure drei Moleküle Jodmethyl. Bei weiteren Versuchen wurde durch Einwirkung von Salzsäure die nachstehende Reaction beobachtet:



Der so erhaltenen neuen Base ( $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_7$ ) fügte Matthiessen in der kürzlich vor der royal soc. gelesenen Arbeit die zwei anderen, der dreifachen Methylierung des Narcotins entsprechenden Basen hinzu.

Rauchende Jodwasserstoffsäure giebt neben drei Molekülen Jodmethyl die Base  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_7$ . Da der neue Körper sich schnell bei Berührung mit Luft verändert, wurde nur die Salzsäureverbindung desselben untersucht.

Erhitzen des Narcotins mit Salzsäure für kürzere Zeit lieferte die dritte gesuchte Base; ein Narcotin, in dem ein Methyl durch einen Wasserstoff vertreten wird. (Das Dimethylnornarcotin.)



Zusammen mit Wright hat Matthiessen noch die folgenden Beobachtungen gemacht:

Narcotin, mit Wasser von  $100^{\circ}$  behandelt, bricht ab in Meconin und Cotarnin; dieselben Producte bilden sich beim Erhitzen des Narcotins auf  $200^{\circ}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_7 \cdot \text{HCl}$ , mit Eisenchlorid in Lösung erwärmt, reducirt das Eisenchlorid, es entsteht Opiansäure und Cotarnin.

Dimethylnornarcotin in zugeschmolzener Röhre mit Wasser über  $100^{\circ}$  erhitzt, zersetzt sich in Methylnormeconin und Cotarnin.

Opiansäure wird durch eine Mischung von Schwefelsäure und chromsaurem Kali zu Hemipinsäure oxydiert; über den Schmelzpunkt erhitzt, liefern vier Moleküle Opiansäure unter Abgabe von Wasser  $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{O}_{19}$ .

Außerdem wurde noch das Anhydrid der zweibasischen Hemipinsäure dargestellt.

Nach einem Briefe Sorby's enthalten einzelne Jargone und Zirkone neben Jargonium noch ein anderes neues Element; die vorläufige Mittheilung darüber stützt sich wie beim Jargonium auf spectral-analytische Evidenz.

Der chemischen Abtheilung der „philos. society“ zu Glasgow legte

Rowan am 29. März Untersuchungen über die Bessemer-Flamme vor. Spectralanalytisch wurde nichts wesentlich Neues gefunden, da gegen scheinen Versuche „die Bessemer Flammen in den einzelnen Momenten durch Combinationen verschieden gefärbter Gläser zu betrachten“ für practische Zwecke erfolgreich zu sein.

Rowan empfiehlt die Vereinigung von drei Gläsern; die beiden äusseren ultramarinblau, das mittlere dunkelgelb. Eine einfache Vorrichtung erlaubt das eine blaue Glas beliebig zu entfernen. Das Chromopyrometer soll selbst in der Hand wenig Erfahrener die Beurtheilung der Bessemer Flamme zu einer zuverlässigen machen.

## Mittheilungen.

### 74. E. Winkelhofer: Ueber ein Mittel zur gänzlichen Beseitigung des Stossons siedender Flüssigkeiten.

Vor mehr als  $1\frac{1}{2}$  Jahren brachte Dr. Pietro Pellogio\*) eine Arbeit „über die Flüssigkeiten, welche beim Sieden stossen“. Er gelangte auf Umwegen zu einem Mittel, welches das Stossen aufheben soll. Es besteht in der Anwendung einer weiten Glasröhre, welche rechtwinklig gebogen, bis zur offenen Haarröhrchen spitze ausgezogen ist. Dieselbe reicht mit ihrem unteren, nicht ausgezogenen Ende bis nahe an den Bauch der Retorte, durch deren Tubulus sie eingeführt und lutirt ist. G. Hager\*\*) fand dieses Mittel unzureichend. Nach kurzer Zeit trat beim Kochen, wie unter den gewöhnlichen Umständen, Stossen ein. Est ist recht leicht erklärlich, dass dieses Mittel anfänglich ein leichteres Sieden verursacht, indem Gase, speciell Stickstoff und Sauerstoff der Luft, die dem Rohre vor seiner Anwendung angehaftet, so lange das Sieden erleichtern, als dieselben noch vorhanden sind. Darauf gründet sich die Anwendung von Glassplittern oder Platinstückchen, durch welche man denselben Zweck einfacher, aber ebenso unvollkommen erreicht.

Ich beschäftigte mich schon vor drei Jahren mit dem Studium des Siedverzuges und erwirkte als Frucht dieser Arbeit ein Privilegium auf einen Sicherheitsapparat gegen Dampfkesselexplosionen durch Siedverzug. Nach kurzer Unterbrechung meiner damaligen Arbeiten erschien Pellogio's Aufsatz und später die Berichtigung von Hager. Diese gab mir den Impuls, den Gegenstand durchzuarbeiten.

Zuerst wandte ich Methylalkohol zur Untersuchung an. Etwa drei Minuten kochte eine Quantität von 4 Unzen desselben ganz regel-

\*) Fresenius Zeitschrift, VI. Jahrg., 4. Heft.

\*\*) Pharmaceut. Centralhalle, Band 9, S. 105.

mässig, doch trat nach kurzer Zeit das Stossen ein. An dem in die Flüssigkeit getauchten Thermometer konnte ich nur ganz geringe Temperaturschwankungen constatiren. Um Siedverzug von geringem Grade und kurzer Dauer nachzuweisen, bedarf man eines Thermometers, der bei einer verhältnismässig grossen Kugel eine im Lichten sehr schwache Röhre besitzt, mit andern Worten, eines Thermometers von grosser Empfindlichkeit. Ueber ein solches kann ich leider nicht verfügen und musste mich deshalb mit einem gewöhnlichen Instrumente begnügen. Mit Hilfe desselben konnte ich also nur eine zeitweilige Steigerung der Temperatur um drei Grade über dem Siedepunkte des Methylalkohols beobachten und es genügte, um in dieser Steigerung Siedverzug zu erkennen. Nachdem ich mir diese Ueberzeugung verschafft, lag es sehr nahe, mit dem elektrischen Strom zu operiren, um dadurch Gasentwicklung in der Flüssigkeit hervorzubringen. Doch war ich, wie vorauszusehen, mit einem Bunsen'schen Elemente nicht im Stande, eine Gasentwicklung herzustellen. Erst als ich die Flüssigkeit durch Salmiak leitend gemacht, trat Gasentwicklung ein und ich hatte das Vergnügen, den energischen Einfluss derselben auf den siedenden Methylalkohol zu erfahren. Das Sieden erfolgte mit solcher Heftigkeit, dass der grössere Theil des Kolbeninhaltens, von den Dämpfen mitgerissen, aus dem Kolben geworfen wurde. Wurde die Flüssigkeit auf einige Grade unter dem Siedepunkte abkühlen gelassen, dann von Neuem die Kette geschlossen und wieder erhitzt, so trat ein regelmässiges Kochen ein. Der Dampf bildete sich an den Polenden in Form kleiner, fast gleich grosser Bläschen, deren Anzahl mit der Stärke der Flamme wuchs. Nachdem ich auf diese Weise festgestellt, dass durch das Einschalten der Flüssigkeit in den elektrischen Strom das Stossen vollkommen beseitigt wird, war es meine Sorge, den elektrischen Strom auf eine einfache handliche Art einzuführen. Für Methylalkohol bediente ich mich zweier Kupferdrähte; beide waren an ihrem Ende zu einem 2 Cm. langen Häckchen umgebogen, welches am Amboss ausgeplättet wurde. Der zweite Draht wurde, um dieselben isolirt einführen zu können, in ein schwaches Glasrohr gebracht und schliesslich derart mit Hülfe von schwachem Platin- oder Kupferdraht an dem ersten unverrückbar befestigt, dass die glatten Enden der Drähte einander ganz nahe gegenüber und parallel standen, ohne sich jedoch zu berühren. Senkt man diese einfache Vorrichtung in eine Flüssigkeit ein, so dass die glatten Häckchen dem Boden des Gefässes recht nahe kommen, während das andere Ende außerhalb des Gefässes liegt und mit den Leitungsdrähten einer galvanischen Kette verbunden wird, so tritt, wenn die Flüssigkeit leitend ist, Gasentwicklung ein, die, so lange sie andauert, das Stossen der siedenden Flüssigkeit völlig verhindert. Für Schwefelsäure sind statt der Kupferdrähte natürlich Platindrähte zu nehmen: doch hat

man wegen des grossen Leitungswiderstandes starke Drähte zu wählen. Es ist nicht nothwendig, das untere Ende derselben auszuplätten; es genügt, den einen Draht zu einer kurzen federkielstarken Spirale zu drehen und in diese den zweiten Draht zu stecken. Selbstverständlich dürfen sich auch hier die Drähte nicht berühren. Man verschafft sich davon ganz rasch die Ueberzeugung, indem man, während der genügend starke Strom durchgeht, das Ende in angesäuertes Wasser steckt.

Was die Stärke des zur Verhinderung des Stossens nöthigen Stromes anbelangt, so richtet sich dieselbe nach der Leistungsfähigkeit der betreffenden Flüssigkeit, doch reicht man mit einem Bunsen'schen Elemente gewöhnlicher Grösse in den meisten Fällen aus.

Um sich von der überraschenden Wirkung der durch den elektrischen Strom bewirkten Gasentwickelung in siedenden Flüssigkeiten leicht zu überzeugen, ist es am besten, eine verdünnte wässerige Lösung von Schwefelammonium mit einem Ueberschusse von Salzsäure zu versetzen, um mit dieser Flüssigkeit den Versuch vorzunehmen. Jeder Analytiker kommt häufig in die Lage, Flüssigkeiten ähnlicher Art, um Schwefelwasserstoff zu vertreiben, längere Zeit kochen zu müssen. Namentlich in nicht genug geräumigen Gefäßen gestaltet sich das Stossen derart unangenehm, dass die Flüssigkeit aus dem Gefäße geworfen wird. Wenn man nun in dieser Flüssigkeit während des Stossens Wasserzersetzung eintreten lässt, so wird für 1 oder 2 Sekunden das Sieden explosionsartig, mildert sich dann aber, um einer regelmässigen Dampfbildung Platz zu machen. Ein in die Flüssigkeit eingebrochtes Thermometer zeigt constant den Siedepunkt derselben, ohne, wie dieses in stossenden Flüssigkeiten der Fall ist, während der Ruhe in der Flüssigkeit höher zu steigen, um beim nächsten Stoss, bei wiedereintretendem Sieden zu fallen.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf folgende Flüssigkeiten: Methylalkohol, Schwefelsäure, alkoholische Lösung von Eisenvitriol, in welcher durch die Einwirkung der Luft sich basische Eisenoxydsalze ausgeschieden; alkoholische Kalilösung, Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure mit einer geringen Menge von schwefelsauren Bleioxyd versetzt und endlich die oben genannte Flüssigkeit, die man durch Zersetzung einer verdünnten wässerigen Lösung von Schwefelammonium mit überschüssiger Salzsäure erhält. Wie gesagt, hat man nichtleitende Flüssigkeiten durch zweckmässige Mittel leitend zu machen. Das gilt namentlich für Methylalkohol. Für concentrirte Schwefelsäure genügt ein schwächerer Strom, ebenso für Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure. Der bei der Darstellung von reinem Eisenvitriol, durch Fällung des unreinen, oxydhaltigen, aus der heiss gesättigten Lösung entfallende Alkohol braucht, um durch Destillation wieder gewonnen zu werden, nicht mehr leitend gemacht zu werden, da dieses die darin

gelöste geringe Menge von Eisenoxydul und Oxydsalz schon thut Namentlich für Alkoholwiedergewinnung aus verschiedenen Rückständen ist das angegebene Mittel zur Verhinderung des Stofsens sehr zu empfehlen, da derlei gemengte Rückstände während des Kochens Pulver ausscheiden, die Stossen in hohem Grade erzeugen und die Operation unangenehm, wenn nicht gefährlich machen.

Brünn, Laboratorium des k. k. technischen Instituts, den 30. April 1869.

75. H. Wichelhaus: Die Hypothesen über die Constitution des Benzols.

Kekulé hat in seinen „Untersuchungen über aromatische Verbindungen“ zwei Hypothesen über die Constitution des Benzols aufgestellt\*), von denen die eine sehr allgemein als wahrscheinlich angenommen worden ist.

Der mächtige Impuls, der in den theoretischen Entwicklungen jener Abhandlung lag, hat eine Fülle von Arbeiten hervorgerufen, deren Ergebnisse einerseits die Grundzüge der Kekulé'schen Ansicht immer wieder bestätigt haben, die andererseits vielleicht eine kleine Concession nötig machen werden.

Zu den Grundzügen der in Rede stehenden Theorie gehört die in der Constitution des Benzols  $C_6H_6$  begründete Möglichkeit von mindestens drei Isomerie-Fällen bei den Substitutionsproducten der allgemeinen Formel  $C_6H_4AB$ . Ich kann daher den Vorschlägen, die mein Freund, Hr. A. Ladenburg, in der letzten Nummer dieser Berichte (S. 141) gemacht hat, nicht beistimmen.

Ladenburg hat mit den drei Zeichnungen (Fig. 2, 3 und 4) „nicht drei Formeln geben wollen, sondern nur eine einzige, die in verschiedenen Stellungen gezeichnet und so bezeichnet ist, dass die Uebereinstimmung klar hervortritt“\*\*). Es ist also nur nötig eine der Zeichnungen zu besprechen, und ich wähle die mittlere (Fig. 3) weil in derselben die Form des gezeichneten Körpers am leichtesten erkennbar ist.

Nach dieser Vorstellung ist das Benzol einem dreikantigen Prisma vergleichbar, an dessen sechs Ecken sich die wechselseitig, in durch die Kanten angedeuteter Weise, verbundenen sechs Gruppen CH befinden.

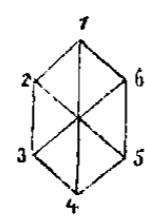
Nun ist aber in einem dreikantigen Prisma jede Ecke mit drei anderen durch die Kanten in völlig gleicher Weise, nämlich direct,

\*) Ann. Chem. u. Pharm. CXXXVII, S. 158 ff.

\*\*) Privat-Mittheilung.

verbunden, und mit den beiden noch übrig bleibenden in ebenfalls nicht unterschiedener Weise indirect. Es giebt also nach dieser Anschauung nur zweierlei verschiedene Beziehungen der CH-Gruppen zu einander, und da die C-Atome untereinander in gleicher Weise verbunden angenommen werden — nämlich jedes mit drei anderen — so leitet sich aus dieser Hypothese die Möglichkeit von nicht mehr als zwei Isomericen der allgemeinen Formel  $C_6H_4AB$  ab.

Dasselbe gilt, wie mir scheint, von der schon früher von A. Claus vorgeschlagenen Formel des Benzols, welche die beistehende Figur



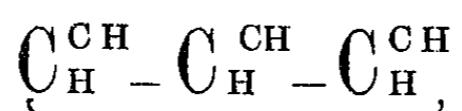
wiedergiebt. Auch nach dieser Vorstellung giebt es nur einen Unterschied zwischen directer und indirecter Verbindung der an den Enden anzunehmenden CH-Gruppen, mithin nur zwei Isomericen  $C_6H_4AB$ ; 1:2 ist nicht nur = 1:6, sondern auch = 1:4; ferner 1:3 in keiner Weise verschieden von 1:5.

Diesen Vorschlägen gegenüber behält also die Kekulé-sche Hypothese eine überwiegende Wahrscheinlichkeit.

Doch muss man wohl Carius darin beistimmen, dass die von ihm festgestellten Thatsachen „eine Erweiterung oder weniger strenge Auffassung der Theorie“\*) verlangen.

Das Verhalten der aus Benzol durch einfache Reactionen erhaltenen Phenakonsäure gegen Phosphorsuperchlorid, sowie des Chlorids der Säure gegen Wasser, lassen dieselbe als eine normale Tricarbonsäure  $C_3H_3(CO.OH)_3$  erscheinen, und die Bildung einer solchen ist mit der bisher angenommenen Constitution des Benzols schwer in Einklang zu bringen.

Carius hat daher ebenfalls eine neue Formulirung des Benzols gemacht:



Dieselbe hat zunächst mit denen von Claus und von Ladenburg die Annahme gemein, dass im Benzol eine Anzahl Kohlenstoff-Atome mit je drei anderen in Verbindung stehen; andererseits nimmt Carius die drei oben geschriebenen CH-Gruppen nicht untereinander verbunden an, und tritt dadurch der Auffassung von Kolbe\*\*) näher, welche letztere offenbar mehrere Deutungen zulässt.

Mir scheint die Annahme eines oder zweier von drei Atomen Kohlenstoff gebildeten Ringe im Benzol zur Erklärung des Uebergangs in Phenakonsäure nicht nothwendig.

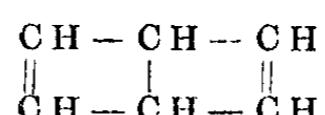
\*) Ann. Chem. u. Pharm. CXVIX, S. 288.

\*\*) Ueber die chemische Constitution der Kohlenwasserstoffe, Braunschweig bei Vieweg, 1869, S. 11.

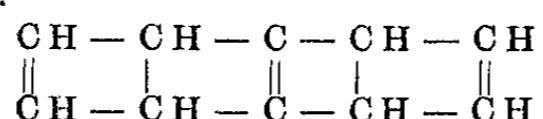
Wenn man sich die Polymerisirung des Acetylens, durch welche Benzol entsteht, schrittweise vor sich gegangen denkt, so kommt man zu folgender Constitutionsformel des letzteren Kohlenwasserstoffs, die wohl auch schon vorgeschlagen worden ist.

Durch Zusammentritt von zwei Molekülen Acetylen:  $\begin{array}{c} \text{C} \text{H} \\ || \\ \text{C} \text{H} - \text{C} \text{H} \end{array}$  entsteht:  $\begin{array}{c} \text{C} \text{H} \\ || \\ \text{C} \text{H} - \text{C} \text{H} - \text{C} \text{H} \end{array}$

$\begin{array}{c} \text{C} \text{H} - \text{C} \text{H} \\ || \\ \text{C} \text{H} - \text{C} \text{H} \end{array}$ ; dann durch Zutritt eines dritten Moleküls:



(Benzol); ferner durch Vereinigung von Benzol mit dem bisher unbekannten  $\text{C}_4 \text{H}_4$ :



(Naphtalin) unter Austritt von Wasserstoff u. s. w.

Wenn in dem so constituirten Benzol die drei oberen CH-Gruppen zu drei Carboxylen oxydirt werden, die betreffenden Kohlenstoffatome also nur noch durch je eine Valenz mit den drei anderen in Verbindung bleiben, so müssen die letzteren nothwendig zu einem Ringe zusammentreten; man erhält also Phenakonsäure so constituit, wie Carius annimmt, ohne daß der Rückschluß nothwendig wird, im Benzol sei bereits eine ringförmige Bindung dreier Kohlenstoffatome vorhanden.

Da bei dieser Constitution des Benzols noch doppelt und einfach gebundene Kohlenstoffatome angenommen werden, und die Möglichkeit von mindestens drei Isomericen  $\text{C}_6 \text{H}_4$  A B bestehen bleibt, überhaupt die Abweichung von der ursprünglichen Hypothese Kekulé's eine unwesentliche ist, so scheint mir diese Formulirung wohl geeignet, den verschiedenen Anforderungen zu genügen.

#### 76. C. Rammelsberg: Berichtigung der Angaben über Maskelyne's Beobachtungen in No. 7 (Seite 167).

Die betreffende Stelle würde nur in folgender Fassung verständlich sein:

Maskelyne beobachtete in einem Meteorstein von Breitenbach in Böhmen, welcher zu denjenigen gehört, die zwischen den Eisenmeteoriten und den Steinmeteoriten stehen, ein in Eisen eingeschlossenes Mineral von dem spec. Gewicht 3.3 und der Zusammensetzung des

Enstatits. Sodann fand er ein anderes Mineral, welches bei der Analyse 97—99 pCt. Kieselsäure gab, und das geringe Gewicht von 2.1—2.2 hat, also kein Quarz ist. Maskelyne sagt, es sei optisch zweiaxig, und hält es vorläufig für identisch mit dem Tridymit, wogegen aber zu bemerken wäre, dass dieser 2.3 wiegt und optisch einaxig ist.

—  
Nächste Sitzung am 10. Mai.

—

## Sitzung vom 10. Mai.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Das Protocoll der General-Versammlung und der Sitzung vom 26. April wird genehmigt.

Es werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied

Hr. Th. von Fritzsche, stud., Berlin.

2) als auswärtiges Mitglied

Hr. Fr. Varrentrapp, Professor, Braunschweig.

Der Präsident theilt mit, dass Hr. Magnus sowohl als er selber von Hrn. H. Kopp briefliche Nachricht über das Befinden des Hrn. Bunsen erhalten habe. Die Gesellschaft werde mit grosser Genugthuung erfahren, dass alle Aussicht vorhanden sei, Hrn. Bunsen in kürzester Frist wiederhergestellt zu sehen. Veranlassung des Unfalls sei das explosive Erglühen eines zumal aus Iridium und Rhodium bestehenden Pulvers gewesen, welches beim Zusammenschmelzen gewisser Platinrückstände mit Zink und Behandeln der Masse mit Salzsäure erbalten werde. Als Hr. Bunsen eine etwa ein Pfund dieses Pulvers enthaltende Schale von dem Wasserbade genommen und den Inhalt derselben mit dem Finger berührt habe, sei ihm die plötzlich erglühende Masse in's Gesicht und über die Hände geschleudert worden, überall schmerzliche Brandwunden hinterlassend. Glücklicher Weise sei das gesunde Auge unversehrt geblieben und auch das schon bei einer früheren Explosion verletzte nur leicht beschädigt worden. Der Zustand des Verwundeten gebe zu irgend welcher Besorgniß nicht länger Veranlassung.

Auf den Vorschlag des Präsidenten beschließt die Versammlung, Hrn. Bunsen die Theilnahme der Chemischen Gesellschaft und ihre herzlichen Wünsche für seine schleunige Wiederherstellung durch ein Telegramm auszusprechen.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

C. W. Gunning, sur l'emploi du théorème d'Avogadro dans la chimie.

A. W. Hofmann, Einleitung in die moderne Chemie, 4. Aufl.

## Vorträge.

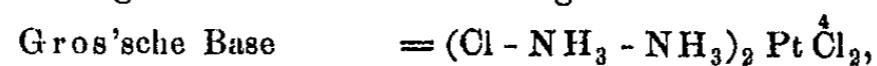
### 77. C. W. Blomstrand: Zur Kenntnis der gepaarten Verbindungen der anorganischen Chemie.

(Mitgetheilt von Hrn. H. L. Buff.)

In meiner Schrift „Die Chemie der Jetzzeit“ habe ich den durchgreifenden Einfluss der qualitativen Beziehungen und ihren nahen Zusammenhang mit den rein quantitativen, deren volle Würdigung unserer Zeit vorbehalten war, durch Beispiele aus verschiedenen Gebieten der Wissenschaft nachzuweisen gesucht. Ich glaube gezeigt zu haben, daß wir bei unseren Versuchen, die Verbindungserscheinungen zu erklären, zwar viel weitgehender und vollständiger als früher die quantitativen Sättigungsgesetze berücksichtigen müssen, aber deshalb doch nicht den leitenden Ariadnefaden der älteren Chemie — das allgemeine Streben zum Ausgleich der chemischen Gegenstände — als überflüssig, oder gar unnütz außer Acht lassen dürfen. Namentlich habe ich die große Bedeutung der alten qualitativen Begriffe der Säuren und Basen, der Radicale, der Paarung u. s. w. hervorzuheben gesucht.

Bei Gelegenheit der Erörterung des Begriffes der Paarung habe ich erwähnt, daß ich einige Versuche über das Verhalten des Jods zum gelben Blutlaugensalz angestellt habe, aber wegen der großen Unbeständigkeit des entstehenden Productes seine nähere Untersuchung unthunlich fand.

Die angemein große Beständigkeit der Ammoniakverbindungen des Platins ließ bei diesem Metalle einen besseren Erfolg der Versuche voraussehen. Bei denselben ging ich von der Annahme aus, das sogenannte Platincyanidchlorkalium,  $2\text{K Cl} + \text{Pt Cy}_4$ , sei das vollkommene Analogon der Gros'schen Base, welcher Vorstellung man durch die folgenden Formeln Ausdruck geben kann:



Platincyanidchlorkalium =  $(\text{K} - \text{Cy} = \text{Cy})_2^* \text{Pt}^4 \text{Cl}_2$ ;  
hierbei nehme ich den Stickstoff fünfatomig und den Kohlenstoff zweiwertig an.

Ueber die Ergebnisse meiner Untersuchung erlaube ich mir nun in größter Kürze zu berichten.

Platincyanürkalium,  $\text{K}_2 \text{Cy}_4 \text{Pt}$ , addirt Jod mit großer Leichtigkeit unter Bildung von Jodplatincyanikalium,  $\text{K}_2 \text{Cy}_4 \text{Pt J}_2$ , welches in großen glänzenden braunen Krystallen erhalten wird. Dasselbe liefert bei Einwirkung der stärkeren Salzbilder die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen unter Abscheidung des Jods. Die

\* = in der Klammer bedeutet doppelte Bindung.

Chlorverbindung ist das schon erwähnte, von Knop beschriebene Salz; die Bromverbindung liefert ähnliche große Krystalle von gelber Farbe.

Entsprechende Salze anderer positiver Metalle werden leicht erhalten. Die meisten sind löslich in Wasser und Alkohol und lassen sich in Krystallen darstellen.  $\text{Ba Cy}_4 \text{Pt Br}_2$  krystallisiert in großen, wie es scheint, quadratischen Tafeln, die Zinksalze in Kuben, das Kupfersalz,  $\text{Cu Cy}_4 \text{Pt Cl}_2$ , in kleinen quadratischen Pyramiden. Die Säure  $(\text{H} - \text{Cy} = \text{Cy})_2 \text{Pt Br}_2$  ist sehr leicht löslich und krystallisiert in Nadeln.

Die Entstehungs- und Zersetzung-Erscheinungen dieser Körper sind in electrochemischer, sowie in rein quantitativer Hinsicht sehr instructiv. Je stärker positiv nämlich das Metall ist, um so schwächer muss der Salzbilder sein, wenn Addition eintreten soll. Chlor wirkt gegen das Bariumsalz,  $\text{Ba Cy}_4 \text{Pt}$ , noch so wie Knop für das Kaliumsalz angibt; Brom zersetzt nur noch das Kaliumsalz, nicht aber das Bariumsalz. Das Zinksalz nimmt sogar Chlor ohne bemerkenswerthe Zersetzung auf u. s. w. Wenn aber mit dem Kaliumsalz zuerst Jod verbunden wird, so lässt sich dieses hernach ohne weitere Zersetzung des Salzes durch Chlor substituiren; ohne Zweifel, weil die vorher schlummernden Verwandtschaften des Platins zunächst durch das Jod angeregt worden sind. Der wesentliche Unterschied zwischen Verbindungen durch Addition und durch doppelten Austausch tritt hierbei sehr deutlich hervor.

Es lässt sich gewiss nicht verkennen, dass in den gepaarten Cyanuren des Platins die Zweiatomigkeit desselben entschieden vorwaltet. Nur Salzbilder können denselben addirt werden und sie lassen sich leicht wieder entfernen. Wird Chlorplatincyanbarium mit Barytwasser erhitzt oder mit Silbersalz im Ueberschuss digerirt, so wird das Chlor einfach substrihirt und nicht ersetzt. Kaum braucht erwähnt werden, dass reducirende Agentien das Chlor abscheiden;  $\text{H}_2\text{S}$  z. B. wirkt wie auf die Gros'sche Base, nur noch leichter.

Da es kaum zweifelhaft ist, dass die anderen Metalle der Platingruppe ähnliche Verbindungen geben, so habe ich ihnen zunächst meine Aufmerksamkeit nicht zugewandt, sondern vielmehr das Verhalten des Goldes untersucht.

Nach Gerdy, welcher auch dargelegt haben soll, dass Jod auf Blutlaugensalz keine Einwirkung ausübe, wird angegeben, dass dieser schwache Salzbilder Goldeyanürkalium unter Abscheidung von Goldeyanür zersetze. Meine Versuche haben das Irrige dieser beiden Angaben festgestellt.

Die Reaction des Jods auf Goldeyanürkalium ist ungemein charakteristisch;  $\text{K Cy}_2 \text{Au J}_2$  entsteht außerordentlich leicht und lässt sich ohne Schwierigkeit umkrystallisiren, indem die Verbindung in

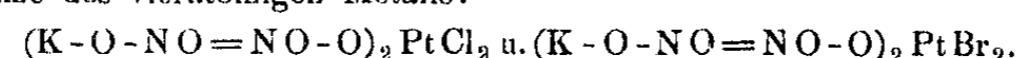
warmem Wasser viel leichter löslich ist als in kaltem. Sie bildet glänzende, braune, haarfeine, lange Nadeln. Die entsprechende Barytverbindung habe ich in braunen, stark glänzenden Schuppen erhalten.

Die Bromsalze sind röthlich gelb, die Chlorverbindungen fast farblos. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. Uebrigens läßt sich über die Goldsalze fast alles sagen, was soeben über die Platinverbindungen bemerkt wurde; so nimmt das Kupfersalz,  $Cu(Cy_2 Au)_2$ , auch Brom ohne Zersetzung auf.

Ergebnisse einiger Versuche zur Darstellung der noch fehlenden Goldbase oder des positiven Analogons der Goldcyanürsäure lasse ich hier unberührt.

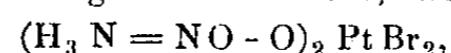
In Betreff der salpetrigsauren Salze soll nur Folgendes bemerkt werden.

Das salpetrigsäure Platinoxydulkali nimmt Chlor und Brom ohne bemerkenswerthe Zersetzung auf und giebt sehr leicht die gesuchten Salze des vieratomigen Metalls:



Jod wirkt kaum ein. Beide Salze krystallisiren sehr leicht in kurzen Prismen. Das chlorplatin salpetrigsaure Kali ist hellgelb, während das Bromsalz dunkelgelb ist.

Als Uebergangsglied zwischen den gepaarten Nitrosyl- und Ammoniakverbindungen betrachte ich das sogenannte salpetrigsaure Platinoxydulammoniak von Lang und gebe demselben die Formel:  $(H_3 N = NO - O)_2 Pt$ . Nach dieser Auffassung muß dasselbe Additions-Verbindungen liefern. Solche entstehen nun auch sehr leicht und sie krystallisiren ausgezeichnet hübsch, das Bromsalz,



in rothgelben, das Chlorsalz in glänzenden strohgelben Prismen. Es sind dieses Salze einer wirklichen Base. In ihnen läßt sich das Chlor und Brom leicht gegen Sauerstoffsäuren vertauschen, was bei den negativen Complexen von NC und NO nicht ausführbar ist. Das Sulphat  $(H_3 N = NO - O)_2 - Pt - O_2 - SO_2$  krystallisiert in gelben Nadeln.

Ich habe von Anfang an auf diese Reaction ein ganz besonderes Gewicht gelegt, indem ich damit einen indirekten Beweis gegen die Paarungstheorie von Claus gewinnen wollte. Nach dieser Hypothese ist bekanntlich das Ammoniak in den normalen Metallbasen als inaktiver Paarling enthalten. Hier nun liegt ein solcher Fall wirklich vor. Das Ammoniak wirkt als solches nicht direct, aber es theilt seine positive Kraft dem ganzen Complex mit, indem das chemisch thätige Platin der Verbindung entschieden positiv wirkt und leichter als sonst den doppelten Austausch zugiebt, während in der wahren

Ammoniakbase,  $(Cl - NH_3 - NH_3)_2 Pt Cl_2$ , das Ammoniak selbst vorzugsweise die chemische Wirksamkeit nach außen übernimmt. Man kann das Platonitrosamin,  $(H_3 N = NO - O)_2 Pt$ , mit dem Aethylen,  $H_4 C_2$ , vergleichen, wie seine additiven Verbindungen mit denjenigen des Aethylens, dem Chloräthylen, Glycol u. s. w.

Es lag nahe bei dem Rhodan und der Cyansäure ein ähnliches Paarungsvermögen wie bei den bis jetzt erwähnten Stickstoffcomplexen vorauszusehen. Ja rücksichtlich des Rhodans wissen wir schon, dass dem so ist.

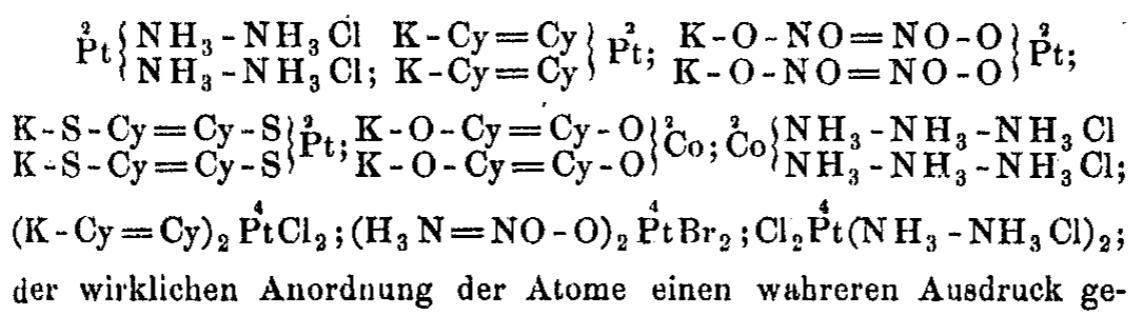
Die Rhodanplatinverbindungen zeigen darin einen wesentlichen Unterschied von den Cyanverbindungen, dass auch die Rhodanidsalze leicht entstehen; vielleicht weil hier das Platin an Schwefel und nicht an Stickstoff gebunden ist. Es ist also wenig bemerkenswerth, dass Brom oder Chlor zur Lösung des Rhodanürsalzes gesetzt, nur das Entstehen des Rhodanidsalzes,  $(K - S - Cy = Cy - S)_2 - Pt - (S - Cy)_2$ , hervorrufen. Möglich ist es jedoch, dass bei Anwendung eines schwächer positiven Metalls als Kalium auch hier die Addition des Salzbilders ausführbar wird.

In Betreff der Cyansäure war es Hauptaufgabe, die Existenz von Doppelsalzen, ungeachtet der Einbasicität der Säure, zu beweisen.

Das Platinkaliumsalz existiert zwar, aber es zersetzt sich sehr leicht unter Abscheidung eines braunen amorphen Körpers.

Wenn die Cyansäure, wie es mir wahrscheinlich erscheint, eine wirkliche Amphidsäure,  $H - O - NC$ , ist, und nicht die Haloidsäure  $H - NCO$ , so müfste ein besonders paarungsfähiges unedles Metall einen guten Erfolg erwarten lassen. Und in der That das Kobaltsalz,  $(K - O - Cy = Cy - O)_2 Co$ , ist wirklich viel beständiger als das Platinsalz. Es krystallisiert leicht in ausgezeichnet schönen, lazurblauen, großen, quadratischen Tafeln oder Pyramiden. Bemerkt zu werden verdient, dass die Paarung hier bei zwei Resten Cy stehen bleibt, was auf eine geringe Verbindungsfähigkeit des Metallcyanürsäurecomplexes hinzudeuten scheint. Bei den Nitrosylverbindungen des Kobalts kennen wir bekanntlich neben dem zweifach gepaarten Salze auch dreifach gepaartes.

Die oben erwähnten Versuche sollten zum Beweise dienen, dass die von mir benutzten Formeln:



ben, als die sonst aufgestellten; mögen dieselben nun lediglich empirisch molecular sein, wie die von Berzelius noch sein mussten, oder, nach der modernen Hypothese der constanten Atomigkeit, aus wirklichen Gründen molecular aufgefaßt werden.

Meiner Ueberzeugung nach kann und muß die electrochemische Auffassung jetzt auch streng atomistisch sein. Sie sieht in dem tatsächlich gegebenen Wechsel des Verbindungswertes, im Gegensatze des Positiven und Negativen, im Einfluß der verschiedenen Lagerung u. s. w. nur besondere Aeußerungen der Eigenschaften der Elementaratome.

Lund, April 1869.

78. C. A. Martius und H. Wichelhaus: Ueber Binitrokresol.

Seit einiger Zeit kommt unter dem Namen Victoria-Gelb oder Anilin-Orange ein rothes Pulver als Farbstoff in den Handel, welches intensiv gelbe Lösungen liefert und im allgemeinen Verhalten Aehnlichkeit mit Binitronaphthol-Verbindungen zeigt.

Wir haben diese Substanz untersucht und gefunden, daß sie bei nahe reines Binitrokresol-Salz ist. .

Das daraus abgeschiedene Binitrokresol löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroin, sowie in heißem Wasser, und wird bei langsamem Erkalten oder Verdunsten dieser Lösungen in nur schwach gelblich gefärbten Krystallen erhalten, die bei nicht hinreichender Menge der Lösungsmittel unter den letzteren zu ölichen Massen zusammenschmelzen, aber bald wieder erstarren.

Im trocknen Zustande schmilzt die Substanz erst bei 109—110°.

Das Silbersalz ist ziemlich schwer löslich und scheidet sich bei langsamem Erkalten einer Mischung von Binitrokresol in Ammoniak-Lösung und salpetersaurem Silber in wohl ausgebildeten, orangerothen Nadeln ab.

Die Eigenschaften dieses Binitrokresols stimmen mit den bisherigen Angaben nicht überein.

Nach Duclos\*) ist das aus Kresolsulfosäure zu gewinnende Binitrokresol ein gelbes, in Alkohol lösliches, durch Wasser fällbares, aber nicht erstarrendes Oel.

Beilstein und Kreusler\*\*) dagegen erhielten bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Xylool neben Toluylsäure, Terephthalsäure und Nitrotoluylsäure ein krystallisiertes Binitrokresol, welches bei 85° schmolz.

\*) Ann. Chem. Pharm., CIX, 185.

\*\*) Jahresber. f. 1866, 360.

Wir haben nun die verschiedenen Methoden, die zu Binitrokresol führen können, vergleichsweise ausgeführt und gefunden, daß der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Toluidin erhaltene Körper die von Beilstein und Kreusler angegebenen Eigenschaften hat. Die auf diese Weise erhaltenen gelblichen Krystalle, die durch Ueberführung in Salze gereinigt wurden, schmelzen bei 84°.

Das Silbersalz besaß die Zusammensetzung des Binitrokresol-Silbers; dasselbe unterscheidet sich im äußern Ansehen von dem oben beschriebenen dadurch, daß es in feineren und dunkler gefärbten Nadeln krystallisiert, die ein eigenthümliches Irisiren zeigen.

Das Verfahren, welches Duclos befolgte, lieferte demselben ein Gemenge von Nitro-Producten, aus denen nur schwierig Binitrokresol zu isoliren war. Die analytischen Zahlen sind nicht so zutreffend, daß sie die vollkommene Reinheit der Substanz garantiren. Beim Ausschütteln des nach der Vorschrift von Duclos aus einer geringen Menge Kresols dargestellten Productes mit Aether erhielten wir durch Verdunsten des letzteren Krystalle; wir glauben daher, daß das völlig reine Binitrokresol aus Kresolsulfosäure nicht flüssig ist und werden dies weiter festzustellen suchen.

Einstweilen läßt sich hiernach noch nicht bestimmen, aus welchem Material das Victoria-Gelb dargestellt wird, zumal da noch als dritte Möglichkeit die Herkunft aus einem isomeren Toluidin hinzutritt.

Das Binitrokresol erfährt eine ähnliche Umwandlung durch Einwirkung von Cyankalium, wie die Pikrinsäure; man erhält eine tief purpurroth gefärbte Lösung, aus der sich nur schwierig Krystalle gewinnen lassen und die bei Zusatz von Säuren gelatinöse Massen ausscheidet.

Durch Zinn und Salzsäure wird unter Reduction der Nitrogruppen das Doppelsalz einer Base in schönen Krystallen erhalten, mit deren Untersuchung wir uns beschäftigen werden.

Die Lösungen derselben färben sich schon an der Luft und werden durch Oxydationsmittel lebhaft geröthet. Namentlich Eisenchlorid verleiht denselben eine ebenso schöne als intensiv rothe Farbe.

#### 79. Bronislas Radziszewski: Ueber einige Derivate der Phenyl-essigsäure ( $\alpha$ Toluylsäure).

Die Phenylessigsäure wurde nach dem Verfahren des Hrn. Cannizaro dargestellt. Wenn man die Vorsicht anwendet, daß man das Tribenzylamin, welches sich immer bei der Einwirkung von Benzylchlorür auf käufliches Cyankalium bildet, entfernt, so kann man die  $\alpha$  Toluylsäure durch einfaches Umkrystallisiren aus Wasser reinigen, und es ist vollständig überflüssig, erst das Bariumsalz darzustellen.

Der Methyläther der Phenylessigsäure ist eine farblose, bewegliche, schwach aber fein riechende Flüssigkeit, von spec. Gew. 1,044 bei  $16^{\circ}$  C. Er siedet ohne Zersetzung bei  $220^{\circ}$ ; man erhält ihn bei Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure auf die freie Säure.

Der Aethyläther wird wie der vorige dargestellt. Sein spec. Gew. ist 1,031, er siedet bei  $226^{\circ}$  C. und besitzt einen sehr angenehmen Geruch. Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure in der Kälte giebt er den Aethyläther der unten näher beschriebenen Paranitrophenylessigsäure.

Brom wirkt auf  $\alpha$  Toluylsäure sehr heftig ein; wendet man ein Molekül Brom auf ein Molekül Säure an und kühl mit Wasser ab, so erhält man Parabromphenylessigsäure. Sie ist ein in Prismen kry stallisirender, bei  $76^{\circ}$  schmelzender Körper. Ihr Barium- und Calciumsalz krystallisiren in Warzen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Durch Oxydation mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure giebt sie die bei  $251^{\circ}$  schmelzende Parabrombenzoësäure.

Neben der Parabromsäure erhält man bei derselben Reaction eine andere gebromte Säure, die bei  $99^{\circ}$  schmilzt, welche ich aber noch nicht studirt habe.

Läßt man Brom auf  $\alpha$  Toluylsäure, die auf  $150^{\circ}$  erhitzt ist, einwirken, so erhält man hauptsächlich Phenylbromessigsäure, welche schon früher von Hrn. Glaser und mir beschrieben worden ist. Ich habe diese Säure nicht isolirt; kocht man aber das Product dieser Reaction mit kaustischer Soda, so kann man daraus Formobenzoylsäure ausziehen, welche von mir analysirt worden ist.

Die Parabromnitrophenylessigsäure erhält man sehr leicht durch Lösen der Parabromsäure in rauchender Salpetersäure. Es ist ein fester, schwach grünlich-gelb gefärbter, in concentrisch gruppirten Prismen kry stallisirender, bei  $130^{\circ}$  schmelzender Körper.

Trocknes Chlor verwandelt die Phenylessigsäure im Sonnenlichte in die Parachlorsäure um, welche in kleinen bei  $68^{\circ}$  schmelzenden Prismen kry stallisirt. Die Hrn. Beilstein und Kuhlberg geben  $60^{\circ}$  als Schmelzpunkt für ihre Parachlorsäure an. Neben dieser Säure entsteht noch ein anderes gechlortes Product, mit dessen Studium ich gegenwärtig beschäftigt bin.

Die Phenylchloressigsäure erhielt ich, indem ich Salzsäure auf Formobenzoylsäure bei  $140^{\circ}$  in verschlossenen Gefäßen einwirken ließ. Sie kry stallisirt in rhombischen Täfelchen mit Abstumpfungen an den spitzen Winkeln. Sie schmilzt bei  $78^{\circ}$ . Die Salze sind sehr unbeständig und deshalb schwer zu kry stallisiren.

Läßt man auf diese Säure bei Gegenwart von verdünntem Alkohol Natriumamalgam einwirken, so wandelt sie sich in  $\alpha$  Toluylsäure um, welche mit der von Hrn. Cannizzaro erhaltenen identisch

ist. Mit kaustischem Kali gekocht, regenerirt sie Phenylglycolsäure (Formobenzoysäure). Ich hoffe, daß Chlor, indem es auf Phenyl-essigsäure bei  $150^{\circ}$  wirkt, dieselbe Phenylchloressigsäure geben wird. Wenn diese Reaction glatt geht, so wird sie eine ausgezeichnete und allgemeine Methode für die Bereitung der Formobenzoysäure sein.

Die Phenylbichloressigsäure wird durch Einwirkung von trocknem Chlor auf Phenylchloressigsäure erhalten. Die Operation wird in der Wärme oder in der Kälte im directen Sonnenlichte ausgeführt.

In jedem Falle ist sie nicht das einzige Product der Reaction. Sie ist ein in quadratischen Tafeln krystallisirender, bei  $69^{\circ}$  schmelzender Körper. Ihre Salze krystallisiren in Büscheln. Wird die Phenylbichloressigsäure mit Aetzkali gekocht und dann mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure behandelt, so giebt sie nicht-substituirte Benzoësäure.

Die Paranitrophenylessigsäure erhält man durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phenylsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Sie bildet einen fast weissen, aus Alkohol in bei  $114^{\circ}$  schmelzenden Prismen krystallisirenden Körper. Ihr Natronsalz entspricht der Formel  $C_8H_6(NO_2)_2O_2Na + 2H_2O$ ; es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schwach gelben quadratischen Tafeln. Das Bleisalz krystallisirt in Warzen. Die mit Ammoniak gesättigte Säure giebt mit Silbersalzen einen gelblichen, mit Kupfersalzen einen grünen und mit Quecksilberoxydul- und Oxydsalzen einen rein weissen Niederschlag. Der Aether dieser Säure wird nach dem gewöhnlichen Verfahren erhalten, er bildet einen festen, aus Alkohol in rhombischen, bei  $64^{\circ}C$ . schmelzenden Tafeln krystallisirenden Körper. Derselbe Aether wird auch durch Nitiren des Phenylsäureäthers erhalten.

Wenn die Paranitrosäure mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure behandelt wird, so giebt sie Paranitrobenzoësäure, die bei  $230^{\circ}$  schmilzt. Sie ist fast vollkommen weiss, aber durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol nimmt sie eine ziemlich beständige grünliche Färbung an. Aus reinem Aether krystallisirt, bildet sie weisse Flitterchen, die in Massen durchscheinend und irisirend sind.

Bei der Reduction der Paranitrophenylessigsäure mit Zinn und Salzsäure erhält man ein Doppelsalz von Zinnchlorür und der Chlorwasserstoffverbindung der Paraamidophenylessigsäure. Wenn man das Product dieser Reaction auf die bekannte Art behandelt, so erhält man die Paramidophenylessigsäure. Sie krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden, durch Erwärmen und an feuchter Luft leicht zersetzbaren Blättchen; in kaltem Wasser ist sie unlöslich, in warmem Wasser und Alkohol ziemlich löslich. Die Salzsäureverbindung bildet lange, weisse, zu Büscheln gruppierte Nadeln, die nicht ohne theilweise Zersetzung sublimirbar sind. Das neutrale Sulfat krystallisirt leicht in hexagonalen Tafeln. Das Silbersalz ist ein weisser, wenig beständiger Pulpa.

diger Niederschlag. Das Kupfersalz ist grün und in Wasser vollständig unlöslich. Trotz vieler Versuche ist es mir bis jetzt nicht gelungen, diesen Körper in die Paraoxyphenylessigsäure überzuführen.

Wenn man die nitrierte Säure durch Ammoniumsulhydrat reducirt und die amidirte Säure mit Essigsäure ausfällt, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure ein sich zart anführendes Pulver fällt. Nach einer Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ist dieses Paraoxyphenylessigsäure. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, aus heißem krystallisiert sie in sehr langen, perlmutterglänzenden, strohfarbenen Streifen, die bei  $138^{\circ}$  schmelzen.

Die Binitrophenylessigsäure bildet sich beim Behandeln der Paronitrosäure mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure. Sie krystallisiert aus Wasser in dünnen, concentrisch gruppirten, bei  $160^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. Sie ätherisirt sich sehr leicht beim Kochen mit Alkohol.

Neben der Paronitrosäure erhält man immer eine kleine Menge einer anderen nitrirtten Säure, welche ich jetzt studire. Es scheint, daß beim Erwärmen sich die Menge dieser Säure beträchtlich vermehrt.

Alle Körper, die in dieser Abhandlung erwähnt worden sind, sind analysirt.

Es geht aus allen den beschriebenen Thatsachen weiter hervor, daß die Phenylsäure sich gegen die Haloide und Salpetersäure wie das Toluol verhält; sie giebt hauptsächlich die Paraproducte. Die Wärme scheint zu bewirken, daß die Haloide in die Seitenkette eintreten.

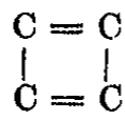
Es würde nun sehr interessant sein, festzustellen, unter welchen Bedingungen sich die Ortho- und Metaproducte bilden. Wenn, wie ich vermuthe — und ich habe schon einige Gründe, dies anzunehmen — bei der Einwirkung zwischen 15 und  $150^{\circ}$  diese Ortho- und Metaproducte entstehen, so würde es möglich sein, eine Grundlage zu finden, um mit einiger Wahrscheinlichkeit den chemischen Ort der verschiedenen Atome und Gruppen in Kernen der aromatischen Körper zu bestimmen.

Ich bin mit der Feststellung der Bedingungen beschäftigt, unter welchen die Ortho- und Metaverbindungen der  $\alpha$  Toluylsäure entstehen, und ebenso mit der Wirkung der Haloide auf die Substitutionsproducte derselben Säure.

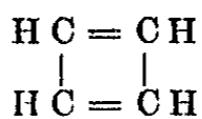
Laboratorium des Hrn. Professor L. Henry.  
Löwen, den 6. Mai 1869.

## 80. H. Limpricht: Ueber die Pyroschleimsäuregruppe.

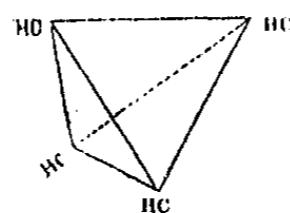
Es ist gewiss eine auffallende Erscheinung, dass man in zahlreichen Verbindungen einen durch Aneinanderlagerung von 3 Mol. Acetylen gebildeten Kern, den Benzolkern, annimmt, während von einem auf gleiche Weise durch Aneinanderlagerung von 2 Mol. Acetylen gebildeten Kerne bisher nicht die Rede gewesen ist. In dieser hypothetischen Verbindung könnte man die Kohlenstoffatome auf folgende Art gebunden annehmen:



und die Wasserstoffverbindung — vielleicht Tetrol zu benennen — würde sein:

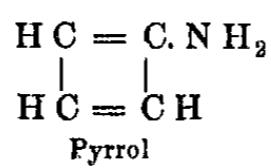


oder man könnte auch eine tetraedrische Gruppierung des Kohlenstoffs annehmen und müsste dann das Tetrol

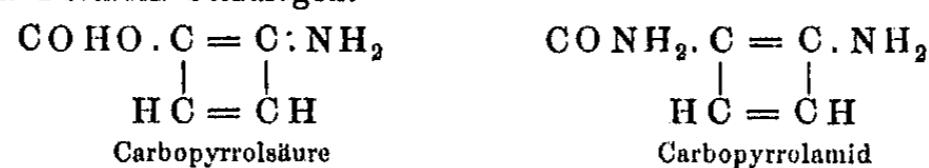


bezeichnen.

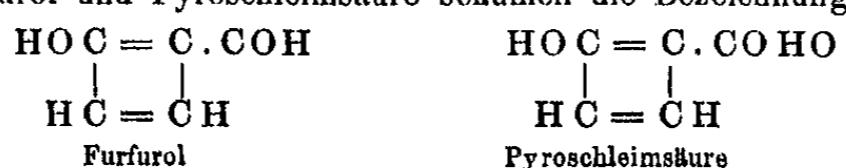
Einige schon bekannte Verbindungen lassen sich in der That ungezwungen von diesem Koblenwasserstoff ableiten. — Das Pyrrol,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ , würde zu ihm in derselben Beziehung stehen, wie das Anilin zum Benzol:



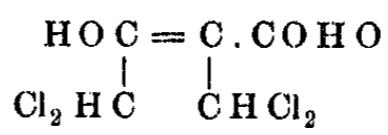
Der Carbopyrrolsäure und dem Carbopyrrolamid wären die folgenden Formeln beizulegen:



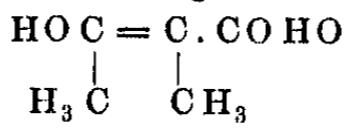
Furfurol und Pyroschleimsäure bekämen die Bezeichnung



Da der Pyroschleimsäureäther direct 4 At. Cl aufnimmt, so wird die Säure in demselben wahrscheinlich in

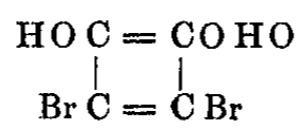


übergeführt, aus der durch Ersetzung des Cl durch H



entstehen könnte.

Bei Einwirkung des Broms auf Pyroschleimsäure bildet sich bekanntlich unter Kohlensäureentwicklung als Endproduct die Mucobromsäure,  $\text{C}_4\text{Br}_2\text{H}_2\text{O}_3$ , die beim Glühen mit Kalk gebromtes Acetylen entwickelt. Der Mucobromsäure könnte man die Formel



geben.

Man kann diese Speculationen leicht noch weiter ausdehnen, doch unterlasse ich es, bis Versuche, die gerade jetzt mit Verbindungen der Pyroschleimsäuregruppe in meinem Laboratorium ausgeführt werden, über den Werth der obigen Hypothesen entschieden haben.

Greifswald, den 4. Mai 1869.

81. A. Oppenheim: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf mehrfach gechlorte Kohlenwasserstoffe.

Die einfachen Reactionen, welche Schwefelsäure mit den hauptsächlichsten Arten der Kohlenwasserstoffmonochloride zeigt, sind vor einiger Zeit von mir beschrieben worden.\*)

Wenn sich die zweiatomigen Chloride — Ethylenchlorid,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  und seine Homologen — in ähnlicher Weise verhalten wie die gesättigten Monochloride, Amylchlorid z. B., wenn sie also zuerst Chlor gegen Schwefelsäurereste  $\text{HSO}_4$  und durch Behandeln mit Wasser dann diese gegen die Gruppen HO austauschen, so haben wir ein einfaches Mittel zur Darstellung der zweiatomigen Alkohole gefunden, deren Bereitung bisher mit größeren Umständen verbunden ist. Es sind jedoch die Bedingungen noch nicht erfüllt worden, unter welchen eine solche Umsetzung statt hat.

Wenn man Ethylenchlorid mit Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behan-

\*) Siehe Ann. Chem. und Pharm., VI. Supplbd. pag. 364 ff.; im Auszuge diese Berichte I. pag. 162.

delt, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur und im zugeschmolzenen Rohr bei  $100^{\circ}$  keine Einwirkung ein. Bei  $130^{\circ}$  dagegen findet unter Ausscheidung von Kohle, schwefliger Säure und Salzsäure bereits eine vollständige Zersetzung statt.

Das isomere Ethyldenchlorid erleidet dieselbe Zersetzung bereits im Wasserbade. Das von Herrn Friedel entdeckte Methylchloracetol  $C_3H_6Cl_2$ , welches zum Aceton in demselben Verhältniss steht, wie der vorhergehende Körper zum Aldehyd, wird ebenfalls erst bei  $130^{\circ}$  und dann in derselben unvorteilhaften Weise von Schwefelsäure angegriffen. Das ist um so auffallender, als dies Chlorid bekanntlich mit der größten Leichtigkeit Salzsäure abgibt und in gechlortes Propylen übergeht, welches seinerseits unter Chlorwasserstoffaustritt mit einem Schwefelsäurereste und einem Molekül Schwefelsäure zu einer Verbindung zusammentritt, die mit Wasser Aceton bildet. Das Methylchloracetol geht schon im Entstehungszustande bei der Behandlung von Aceton mit Fünffach-Chlorphosphor theilweise in gechlortes Propylen über. Man erhält zwei Chlorüre, welche sich durch Fractionirung nicht ganz vollständig trennen lassen. Das verschiedene Verhalten der Schwefelsäure gegen dieselben erlaubt diese Trennung zu vervollständigen. Die Säure nimmt aus dem Gemenge das niedere Chlorür in der beschriebenen Form auf, und das höhere lässt sich rein von der gepaarten Säure abdestilliren.

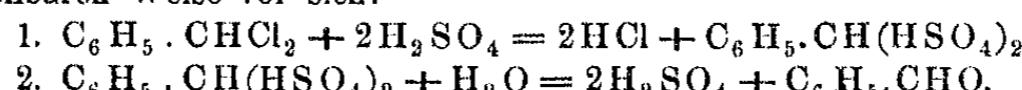
Günstiger liegen die Verhältnisse für die Bichloride der aromatischen Reihe.

Wenn man Chlorobenzol  $C_6H_5 \cdot CHCl_2$  in der Kälte mit Schwefelsäure mengt, so entweicht Salzsäure, ohne dass sich die Flüssigkeit färbt. Bei Anwendung von zwei Molekülen Schwefelsäure auf ein Molekül Chlorobenzol vollendet sich die Reaction rasch durch Erwärmen auf etwa  $50^{\circ}$ . Eine geringere Menge von Schwefelsäure genügt dazu nicht. Bei einer Temperatur, die  $100^{\circ}$  bedeutend übersteigt, bräunt sich und verkohlt die Masse. Das Reactionsproduct ist sirupartig. Wasserzusatz zersetzt es sofort in Schwefelsäure und eine leichtere Flüssigkeit, welche sich davon durch Abheben oder Destilliren trennen lässt.

Der constante Siedepunkt dieser Flüssigkeit \*), ihre Eigenschaft, leicht in Benzoesäure überzugehn und sich mit Bisulfiten der Alkalien zu verbinden, ihr Geruch charakterisiert sie als reines Bittermandelöl. 28 Grm. Chlorobenzol geben 15 Grm. trocknes Bittermandelöl neben etwas Benzoësäure, während die Theorie 19 Grm. erfordert. Die

\*) Derselbe lag constant bei  $175^{\circ}$ , während das Thermometer nur bis  $0^{\circ}$  innerhalb des Kölbens steckte und die mittlere Temperatur des Quecksilberfadens  $26^{\circ}$  betrug. Daraus ergiebt sich der corrigirte Siedepunkt  $179.02$ . Der gewöhnlich angenommene Siedepunkt des Bittermandelöls liegt bei  $179^{\circ}.5$ .

Reaction geht also offenbar in der durch folgende Gleichungen darstellbaren Weise vor sich:



indem also, wie es zu erwarten war, das Chlor durch zwei Schwefelsäurereste vertreten wird, die, weil sie an demselben Kohlenstoffatom liegen, bei Wasserzusatz nicht durch 2 Hydroxyl, sondern durch ein Sauerstoffatom ersetzt werden. Dieselbe Erscheinung war früher bei der Säure  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{HSO}_4)_2$  beobachtet worden, welche aus dem gechlorten Propylen  $\text{CH}_2 - \text{CCl} - \text{CH}_3$  entsteht.

Da das ungesättigte Chlorallyl  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$  sich mit Schwefelsäure direct verbindet, wurde das gechlorte Chlorallyl  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$  derselben Reaction unterworfen. Dieser Körper, welcher durch Einwirkung von Kali auf Trichlorallyl entsteht und auf den ich zurückkommen werde, verbindet sich jedoch nicht mit Schwefelsäure. Er wird bei  $130^\circ$  von derselben unter Kohle-Ausscheidung zersetzt.

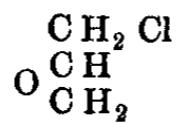
Die Einfachheit der Schwefelsäure- Reactionen mit Chloriden ist also nicht so allgemein, wie man durch das Studium der Monochloride versucht werden konnte anzunehmen.

Auch mit höheren Chloriden, wie Chloroform, Trichlorallyl, den Chlorkohlenstoffen  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  ergeben sich keine nützlichen Reactionen. Es bleibt übrig zu sehen, ob durch Anwendung von Sulfaten statt der Säure die Einwirkung besser geregelt werden kann, um dann durch die Untersuchung sauerstoff- und stickstoffhaltiger Chloride unsere Kenntnisse von dieser Reaction der Schwefelsäure zu vervollständigen. Die beschriebenen Versuche sind mit Hrn. Professor Hoffmann's gütiger Erlaubnis in dem hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt worden.

Berlin, Mai 1869.

## 82. L. Darmstädter: Zur Constitution des Epichlorhydrins.

Schon früher habe ich durch mehrere Versuche \*) die Unwahr-scheinlichkeit des Vorhandenseins von Hydroxyl im Epichlorhydrin nachzuweisen gesucht, und es ist mir in Folge dieser Versuche wahrscheinlich geworden, daß dem Epichlorhydrin eine dem Aethylenoxyd analoge Constitution zukomme, daß seine Zusammensetzung durch die Formel



gegeben werde.

\*) Ann. Chem. Pharm. 128. 119.

Ich habe neuerdings einen Versuch mit diesem Körper ausgeführt, der mir ebenfalls dafür zu sprechen scheint, dass in dem Epichlorhydrin der Sauerstoff mit seinen beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden und nicht in der Form von Hydroxyl vorhanden ist; es ist dies die Reaction mit Phosphorchlorid  $P\ Cl_3$  und Brom, die wie aus den bisher vorliegenden Versuchen hervorgeht, die deutlichste Unterscheidung zwischen hydroxylhaltigen Körpern und solchen, die den Sauerstoff nur an C gebunden enthalten, zulässt.\*)

Auf hydroxylhaltige Körper wirkt Phosphorchlorid und Brom in der Weise, dass als Endprodukte ein gechlortes Product, Phosphoroxychlorbromür und Bromwasserstoff entstehen; auf Körper, die den Sauerstoff ganz an Kohlenstoff gebunden enthalten, wie das Aceton und die Oxyde, wirkt nur das Molekül Brom, es entstehen hierbei als Endprodukte ein Bromid und Phosphoroxychlorid.\*\*) Der Versuch ergab, dass die Einwirkung auf Epichlorhydrin im letzteren Sinne verläuft. Epichlorhydrin wurde mit einem Molekulargewicht Phosphorchlorid gemischt und unter Abkühlen ein Molekulargewicht Brom in kleinen Portionen zugegeben.

Das erhaltene Product ließ sich durch mehrmalige Rectification in eine bei  $110^{\circ}$  siedende Portion und eine zwischen  $195$  und  $200^{\circ}$  übergehende schwere Flüssigkeit trennen.

Erstere erwies sich als Phosphoroxychlorid, letzterer wies die Analyse die Zusammensetzung  $C_3 H_5 Br_2 Cl$  zu. Es ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem, an Dichlorhydrin erinnernden Geruch. Ihr specifisches Gewicht ist 2.004 bei  $15^{\circ}$ .

Sie ist sowohl dem Siedepunkt als den übrigen Eigenschaften zufolge identisch mit dem bereits von Berthelot und de Luca\*) und Reboul\*\*) beschriebenen Dibromchlorhydrin (Chlorhydrödibromhydrin).

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

1. 0.3089 Gramm Substanz gaben 0.1757 Kohlensäure und 0.0648 Wasser.
2. 0.3809 Gramm gaben 0.8526 Gramm Chlor- und Bromsilber. Davon verloren bei der Reduction im Chlorstrom 0.5447 Gramm 0.0914 Gramm. Der Verlust auf 0.8526 Gramm wäre also 0.1430 Gramm.

	I.	II.	berechnet
C	15.66	—	15.22
H	2.35	—	2.11
Cl	—	16.11	15.01
Br	—	67.47	67.65

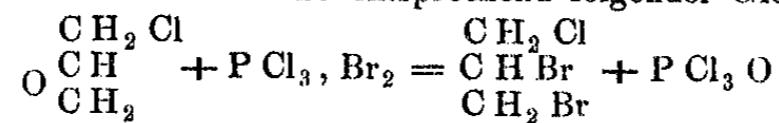
\*) Wichelhaus, Ann. Suppl. 6, 277.

\*\*) Friedel und Ladenburg, Bull. soc. chim., 8. 146.

\*\*\*) Jahrb. 1857, 476.

†) Ann., Suppl. I, 218.

Die Reaction verläuft also entsprechend folgender Gleichung:



und lässt sich also auch als Argument gegen die neuerdings von Kolbe \*) ausgesprochene Ansicht, dass die Reaction des Phosphor-superchlorids auf Epichlorhydrin in der Weise vor sich gehe, dass zuerst durch Substitution Epidichlorhydrin entstehe und dieses erst durch Addition von H Cl in Trichlorhydrin übergehe, benutzen; das Product der ersten Phase der Reaction bleibt nach dieser Auffassung das gleiche, mag man P Cl<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub> oder P Cl<sub>3</sub>, Br<sub>2</sub> anwenden, nur würde sich in letzterem Falle Br H addiren und so der Körper C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>Br entstehen, was, wie ich oben gezeigt habe, nicht der Fall ist.

Laboratorium des Privat-Docenten Wichelhaus.

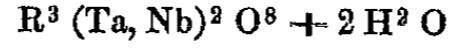
83. C. Rammelsberg: Ueber die Constitution der natürlichen Tantal- und Niobverbindungen.

In einer früheren Sitzung, vom 8. März d. J., besprach ich die Zusammensetzung der Tantalite und Columbite, sowie des Euxenits, und gehe hente zu einigen anderen Gliedern der Tantalgruppe über, zunächst zum Yttrotantalit und Pyrochlor.

Der Yttrotantalit, das Mineral, in welchem Gadolin die Yttererde entdeckte, war nach den bisherigen Untersuchungen ein Tantalat von Y, U, Fe, Ca und Wasser. Berzelius sowohl als auch H. Rose hielten die Metallsäure lediglich für Tantalsäure, und Letzterer führte namentlich ihr V. G. und das Verhalten des aus ihr dargestellten Chlorids zu Gunsten dieser Meinung an.

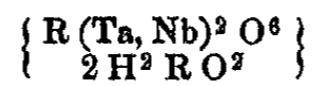
Einer neueren Angabe von Blomstrand zufolge wäre aber auch Niobsäure (16—20 p. C.) und selbst etwas Zirkonsäure vorhanden.

Meine eigenen Erfahrungen beschränken sich vorläufig auf den schwarzen Yttrotantalit von Ytterby. Sie bestätigen die Gegenwart des Niobs in ansehnlicher Menge, daneben auch kleiner Quantitäten von Titan und Wolfram. Darnach besteht die genannte Abänderung aus 45,3 Ta<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, 14,08 Nb<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, 21,18 YO, 5,46 CaO, 4,88 FeO, 3,09 UO, 0,4 MgO, und 4,86 H<sup>2</sup>O. — Das Atomverhältnis von Ta, Nb und den R ist = 2:3, der Yttrotantalit ist mithin ein basisches Salz,



\*) Berichte der königl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaft, phys.-mathem. Klasse, Febr. 1869.

oder vielmehr



Der untersuchte enthält 1 At. Nb gegen 2 At. Ta.

Der Pyrochlor, in regulären Octaedern krystallisiert, gehört gleich dem Euxenit zu den Titan-Niobaten, aber seine chemische Natur war bisher noch unsicher. Wöhler hielt bei seiner ersten Untersuchung des Pyrochlor von Fredriksvärn die Säure lediglich für Titansäure, dann aber fand er hier wie in dem Pyrochlor von Brevig und Miask auch Tantalsäure, und diese wurde wiederum von H. Rose als Niobsäure erkannt. Später stieß er bei den beiden letzteren auf die so seltene Thorerde, welche dann in den Analysen von Chydenius (P. von Brevig) und Hermann (P. von Miask) ihre Bestätigung fand.

Nicht minder schwankend sind die Angaben über die sonstigen Bestandtheile. So haben wir von dem Letztgenannten aus drei verschiedenen Zeiten Analysen des Miasker Pyrochlor, die selbst qualitativ nicht übereinstimmen.

Die Bestandtheile dieses Minerals, d. h. der Abänderung von Miask, welche zunächst allein von mir untersucht ist, sind außer Nb und Ti im wesentlichen Th, Ce (La, Di), Ca, Fe, Na und Fl, und das Mittel von vier Analysen ist: 53,2 Nb<sup>2</sup> O<sup>5</sup>, 10,47 Ti O<sup>2</sup>, 7,56 Th O<sup>2</sup>, 7,0 Ce O (La, Di), 14,2 Ca O, 0,25 Mg O, 1,84 Fe O (Mn), 5,0 Na<sup>2</sup> O.

Die Ähnlichkeit von Th O<sup>2</sup> und Zr O<sup>2</sup> ist sehr groß, doch gelang es, die Abwesenheit der letzteren zu constatiren. Die Nb<sup>2</sup> O<sup>5</sup> könnte höchstens eine Spur Ta<sup>2</sup> O<sup>5</sup> einschließen.

Das chemische Verhalten und die krystallographischen Verhältnisse der Thorerde führen dazu, sie als Thorsäure, Th O<sup>2</sup>, und das Th als vierwertig zu betrachten, so dass Ti und Th hier als isomorphe Elemente gelten.

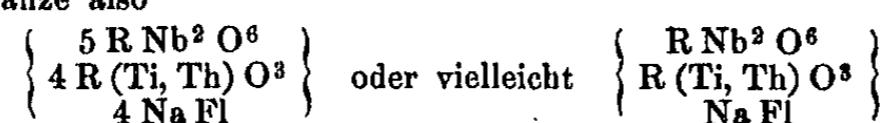
Fasst man Ca, Ce, Fe als R zusammen, so ist im Pyrochlor

$$(Ti, Th) : Nb = 2 : 5 \text{ At.}$$

$$\overset{\text{H}}{R} : (Nb, Ti, Th) = 9 : 14$$

$$\overset{\text{H}}{Na} : \overset{\text{H}}{R} = 4 : 9,$$

das Ganze also



wobei Th : Ti = 1 : 5 Atomen.

## Correspondenzen.

### 84. Ch. Friedel, aus Paris am 8. Mai 1869.

Die Akademie-Sitzung vom 3. Mai bot nichts chemisch Interessantes.

Gestern theilte Hr. Silva der Société chimique Beobachtungen über Isopropylverbindungen mit. Durch Einwirkung von Isojodpropyl auf Silber-Valerianat hat er Isopropyl-Valerianat erhalten, eine klare Flüssigkeit, die Fruchtgeruch besitzt, bei  $140^{\circ}$  siedet, deren Dampfdichte und Analyse die Formel  $C_8H_7 \cdot O \cdot C_5H_9O$  feststellen. Bei der Reaction entwickelt sich ziemlich viel Propylen.

Hr. Silva hat auch Isopropyl-Formiat durch Einwirkung von Isojodpropyl auf ameisensaures Blei in zugeschmolzenen Röhren dargestellt; ferner durch Einwirkung von Ammoniak das Triisopropylamin, jedoch bisher nur mit Diisopropylamin gemengt, erhalten.

Hr. Lecoq von Boisbaudran theilt einige Beobachtungen mit, die auf eine früher schon der Akademie vorgelegte Abhandlung von Dubrunfaut über die Uebersättigung Bezug haben. Er findet in dieser Abhandlung einige Ideen wieder, die von ihm herrühren und in einer lettre cachetée der Akademie vorgelegt wurden, welche auf den Wunsch des Autors am 21. August 1866 geöffnet wurde. Hr. Lecoq giebt nicht zu, wie Hr. Dubrunfaut, dass ein Krystall, der in eine Lösung eingeführt wird, zuerst die Bildung und erst nachher die Ausscheidung eben des Hydrats zur Folge habe, aus dem der Krystall besteht. Er glaubt im Gegentheil annehmen zu müssen, dass die Lösung eine Menge verschiedener Hydrate fertig gebildet enthält, die in ihrer Löslichkeit verschieden sind, und dass die Einführung eines Krystalls der einen oder andern Zusammensetzung nur die Ausscheidung des Hydrats begünstigt, welches im Zustande der Uebersättigung ist. Die freiwillige Ausscheidung einer Art von Krystallen beweist Nichts gegen diese Hypothese; denn dieselbe Lösung kann verschiedene Hydrate absetzen. Als Beispiel führt er den Chromalaun an, bei dem man beobachten kann, dass die grüne und die violette Modification längere Zeit nebeneinander in der Lösung existiren und einen beständigen Gleichgewichtszustand herzustellen streben, ähnlich wie dies bei der Aetherbildung vorkommt.

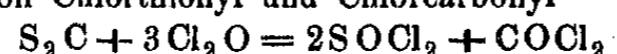
Hr. de Clermont spricht über die Fortsetzung seiner Untersuchungen der Octylen-Verbindungen. Das Chlorhydrin des Octylen-glycols hat sich durch Einwirkung von Salzsäure auf letzteres nicht darstellen lassen. Bei Anwendung der bemerkenswerthen Methode von Carius — Einwirkung von unterchloriger Säure auf Octylen — ist er glücklicher gewesen und hat einen Körper von der Zusammensetzung  $C_8H_{16} \cdot Cl \cdot OH$ , Chlorhydrin des Octylen-glycols, erhalten.

Mit Kali behandelt, oxydirt sich derselbe und liefert ohne Zweifel Octylenoxyd, das aber aus der geringen Menge Substanz nicht rein erhalten werden konnte.

Hr. de Clermont erwartet bessere Resultate mit dem Acetochlorhydrin, welches sich mit größter Leichtigkeit bei Behandlung des Octylen in einer Lösung von Essigsäure-Anhydrid mit dem Essigsäure-Chlor von Schützenberger bildet. Das Octylen ist eine klare, bei  $154^{\circ}$  unter  $0^{\circ}.06$  Quecksilberdruck siedende Flüssigkeit, die sich leicht durch Destillation reinigen lässt.

Hr. Schützenberger spricht über die ersten Resultate, die er bei Einwirkung von Unterchlorigsäure-Anhydrid auf die Metalloide erhalten hat, eine Arbeit, zu welcher er durch die Synthese des Thionylchlorids angeregt wurde, die, wie man weiß, von Wurtz durch die Einwirkung des Unterchlorigsäure-Anhydrids auf den Schwefel zu Stande gebracht worden ist.

Kohlenstoff wird nicht angegriffen, aber Schwefelkohlenstoff liefert ein Gemenge von Chlorthionyl und Chlorcarbonyl



Phosphor wird mit Heftigkeit angegriffen und giebt Phosphorsäure und Phosphoroxychlorid. Arsen wird in Arsenchlorid  $As Cl_3$  und Arsensäure oder in ein Gemenge dieser Säure und eines Oxychlorids verwandelt.

Alle Reactionen wurden unter Zusatz von Chlorkohlenstoff  $CCl_4$  vorgenommen, um die Heftigkeit derselben zu mildern.

Jod liefert ein orangerotes Oxychlorid, das in Nadeln krystallisiert, sehr unbeständig ist und vermutlich die Zusammensetzung  $J Cl_3 O$  hat.

### Mittheilungen.

#### 85. W. Körner: Synthese einer mit dem Toluidin isomeren Base.\*)

Seit 2 Jahren schon habe ich mich im Verlaufe meiner Studien über die Isomerien der Benzol-Abkömmlinge mit Versuchen der Darstellung neuer Toluidine beschäftigt und bereits früher ein Monojodtoluol beschrieben, das als Ausgangspunkt hierzu dienen sollte (Bull. de l'académie royale de Belgique t. XXIV, p. 157).

Was nun damals mit dem Monojodtoluol nicht gelingen wollte, habe ich jetzt unter Anwendung von Monobromtoluol zu Stande gebracht.

Wenn man krystallisiertes Monobromtoluol (Schmelzpunkt  $25,4^{\circ}$ ) in gut abgekühlte Salpetersäure allmählich einträgt, so löst sich dasselbe bald auf; nach kurzer Zeit fällt eine ölige Masse aus, ohne dass sich

\* ) Auszug aus d. Giorn. di Scienze Naturali ed Econ. Vol. V, 1869, Palermo.

dabei viel salpetrige Dämpfe entwickelten. Dieses Product wird mit Wasser und Soda gewaschen und liefert bei Destillation mit Wasserdämpfen Nitrobromtoluol, welches man nur noch im Vacuum zu rectificiren braucht, um es vollkommen rein zu erhalten.

Dasselbe ist schwefelgelb, besitzt einen schwachen Geruch nach bittern Mandeln und siedet bei  $126^{\circ}$  C. unter einem Druck von 4,5 mm oder bei  $130^{\circ}$  unter einem Druck von 6 mm. Durch Zinn und Salzsäure wird es rasch reducirt, indem das salzaure Salz einer bromirten Base entsteht. Die wässrige Lösung setzt, nach Entfernung des Zinns, beim Eindampfen stark glänzende weisse Flitter ab, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind.

Wenn man die Base dieses Salzes mit Natriumamalgam behandelt, so wird das Brom entfernt und bildet sich das neue Toluidin. Bisher habe ich dasselbe nur flüssig erhalten. Es ist farblos, kaum schwerer als Wasser, siedet gegen  $198^{\circ}$  und liefert mit Säuren gut krystallisirende Salze, unter denen namentlich das Nitrat durch seine Schönheit auffällt.

Die freie Base, wie die Salze sind von dem gewöhnlichen Toluidin leicht zu unterscheiden; aber, obwohl dieselben viel Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Alkaloids haben, welches Rosenstiehl in dem flüssigen Toluidin von Coupier entdeckt hat, so wage ich die Identität der beiden Körper nicht anzusprechen, ehe ich mir das letztere in genügender Menge verschafft habe, um vergleichende Studien machen zu können.

#### 86. A. de Aguiar: Ueber Dinitronaphthalin.

Bei der früher von mir in Gemeinschaft mit Lautemann benutzten Darstellung des Dinitronaphthalins \*) bildet sich neben dem damals beschriebenen noch ein anderes, demselben isomeres Product, welches, wie ich eben aus den „Berichten d. d. chem. Ges.“ \*\*) ersche, von den Hrn. Darmstädter und Wichelhaus isolirt worden ist.

Man kann dieses neue Dinitronaphthalin sehr gut wegen seiner grossen Löslichkeit in Alkohol von den andern Producten, welche sich bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Naphtalin bilden, scheiden; deswegen erhielten wir es bei unserer Arbeit nicht, da wir nur das Trinitronaphthalin mit seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol im Auge hatten, und diese leichter löslichen Körper, die wir weniger nitriert vermuteten, noch einmal der Behandlung mit Salpetersäure aussetzen wollten.

Diese alkoholische Lösung gab uns beim Destilliren derselben

\*) Ztschr. f. Chemie, 1865, 355.

\*\*) Jahrg. 1868, S. 274.

Krystalle, welche ich bisher zum ersten Male sah; ganz verschieden von den bis dahin bekannten Nitraten des Naphtalins, und dieses war also mein Führer zu den Scheidungsmethoden, welche ich zu beschreiben vorübergehen ließ, und welche ganz und gar analog denen der Hrn. Darmstädter und Wichelhaus sind.

Nachdem wir während etwa 15 Tagen das Naphtalin mit Salpetersäure behandelt und die Producte mit Wasser gewaschen hatten, fing ich an sie mit siedendem Alkohol zu behandeln, und aus dem ersten Auszug erhielt ich das  $\beta$  Dinitronaphtalin. Dieses Product, anfangs noch verunreinigt, gab mir nach mehreren Umkristallisationen aus Alkohol rhombische Tafeln.

Die Analyse dieser Substanz gab mir folgende Resultate. Der Schmelzpunkt liegt nach meinen Erfahrungen bei  $167^{\circ}$  C.

I.	II.	In Procenten		Theorie für $C_{10}H_6(NO_2)_2$
		I.	II.	
0,254 Subst.	0,227 Subst.	C 55,18	55,27	55,04
0,514 CO <sub>2</sub>	0,460 CO <sub>2</sub>	H 3,05	2,93	2,75
0,070 H <sub>2</sub> O	0,060 H <sub>2</sub> O			

Die Lösungen dieses Dinitronaphtalins röthen sich, wenn sie der Luft ausgesetzt werden, etwas; ebenso geben sie mit Ammoniak eine rothe Färbung. Uebrigens habe ich, Alles in Allem, dieselben Resultate wie die Herren Darmstädter und Wichelhaus.

Dieses Dinitronaphtalin, behandelt mit rauchender Salpetersäure, gab ein mehr nitrites Product, aber ganz verschieden von dem von mir und Hrn. Lautemann dargestellten Trinitronaphtalin.

Auf diese Weise, d. h. indem man diese beiden Dinitronaphtaline mit Salpetersäure behandelt, hoffe ich endlich zu zwei ebenso verschiedenen Trinitronaphtalinen zu kommen, welche ich zuerst nicht erhalten konnte.

In dieser Hinsicht habe ich schon einige neue Resultate erhalten, und ich glaube sogar, es giebt in dieser Behandlung von Naphtalin mit Salpetersäure noch einige interessante Körper für das Studium.

Für mich haben sie den Zweck, mich zu den entsprechenden Ammoniakbasen gelangen zu lassen, eine Arbeit, welche schon angefangen und zum grössten Theil bekannt ist. Da dieselbe mit ziemlich viel Mühe verbunden ist, so behalte ich mir vor, sie, nachdem sie gänzlich vollendet sein wird, zu veröffentlichen.

Ohne Erfolg wendete ich einige andere Lösungsmittel an, um den Alkohol zu ersetzen und die Methode zu verbessern. Indess fanden die Hrn. Darmstädter und Wichelhaus die Anwendung des Chloroforms. In einigen Fällen kann man das Terpentinöl nicht ohne Nachtheil anwenden.

Lissabon, am 10. Mai 1869.

B e r i c h t i g u n g e n

in No. 7.

Seite 185 Zeile 20 lies Salicylalkohol statt Salicylaldehyd.  
- 185 - 26 und Seite 186 Zeile 5 von oben und 1 von unten lies Salylaldehyd  
statt Salicylaldehyd.  
- 186 - 2 von unten lies Salylsäure statt Salicylsäure.  
- 187 - 2 lies Parachlorobenzoësäure statt Paraoxybenzoësäure.

---

Nächste Sitzung am 24. Mai.

---



## Vereinsabend bei dem Präsidenten

am 15ten Mai.

Einer von dem Präsidenten ergangenen Einladung Folge leistend, haben sich eine grofse Anzahl einheimischer und in Berlin anwesender auswärtiger Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft in den Sälen und Gallerien des neuen Universitäts-Laboratoriums versammelt, um das Institut in Augenschein zu nehmen.

Ein von den Vorstandsmitgliedern Herren C. A. Martius, C. Scheibler und H. Wichelhaus gebildetes Comité hatte es unternommen, die Vertreter der chemischen Industrie, die für die Zwecke der Chemiker und Physiker wirkenden Techniker, sowie die in den verschiedenen Zweigen der Wissenschaft thätigen Chemiker einzuladen, durch Ausstellung der verschiedenen Producte der chemischen Fabrikation, der zahlreichen aus den hiesigen Werkstätten hervorgehenden chemischen und physikalischen Apparate, der mannigfältigen, bei der Ausführung chemischer Untersuchungen gewonnenen wissenschaftlichen Präparate den Vereinsabend zu verherrlichen. Dieser Einladung war in erfreulicher Weise Folge gegeben worden, und wenn auch wegen Kürze der Zeit die Zahl der Aussteller nur eine beschränkte sein konnte, so erregten doch die ausgestellten Gegenstände durchweg das lebhafteste Interesse und konnte es daher nicht fehlen, daß der Wunsch nach periodischer Wiederholung derartiger Ausstellungen allgemein laut wurde.

Wir geben nachstehend eine kurze Uebersicht der ausgestellten Gegenstände:

### A. Ausstellung wissenschaftlich-interessanter chemischer Präparate.

1. A. Baeyer, Berlin: Indolpräparate, Honigstein, Mellithsäure-präparate.
2. L. Darmstädter, Berlin: Chlormethyl-isaethionsaures Natrium.
3. L. Darmstädter und H. Wichelhaus, Berlin:  $\beta$ -Binitronaphthalin und Naphtolderivate.
4. A. Frank, Stassfurt: Collection von bromsauren Salzen und Bromverbindungen.
5. C. Gräbe, Berlin: Chinonverbindungen und künstliches Alizarin.
6. A. Ladenburg, Heidelberg: Siliciumpräparate.
7. C. Liebreich, Berlin: Protagon, Neurin, Oxyneurin und Salze derselben.

8. C. A. Martius und H. Wichelhaus, Berlin: Victoriagelb und Binitrokresol-Verbindungen.
9. A. Oppenheim, Berlin: Mentha-Campher und Propylenderivate.
10. C. Scheibler, Berlin: Collection verschiedener Zuckerarten und Modelle der Krystallformen einiger derselben.
11. H. Wichelhaus, Berlin: Bibrombrenztraubensäure und Naphtol.

**B. Aussteller von Drogen und Producten der chemischen Industrie.**

1. Gesellschaft für Anilinfabrikation, Rummelsburg bei Berlin: Rohes Theeröl, Benzol, Nitrobenzol und Anilin.
2. Th. Goldschmidt, Berlin: a) Zinnsalz, in Nadeln krystallisiert und in grösseren Krystallen, chemisch rein. — b) Krystallisiertes Zinnchlorid, chemisch rein. — c) Zinnsaures Natron (Präparatsalz), amorphes weisses Pulver von ca. 44 Proc.  $\text{SnO}_2$  Gehalt. d) Halb Chlorschwefel, chemisch rein, vom constanten Siedepunkt 139° C.
3. E. Jacobsen, Berlin: Wasserstoffsuperoxyd, nach einem neuen Verfahren bereitet.
4. C. A. Knop (Firma: Carl Lemm), Berlin: Producte der Spiritus- und Liqueurfabrikation.
5. Kunheim & Co., Berlin: Producte der grossen chemischen Industrie:
  - a) Ammoniak-, Kali- und Natron-Fabrikate. Ein grosses Salmiakbrot und kohlensaures Ammoniak. Die Fabrik, welche die ammoniakalischen Wässer der hiesigen Gas-Anstalten schon seit ihrem Bestehen verarbeitet, hat einen besonderen Ruf durch die Vollkommenheit ihrer Ammoniak-Präparate. Pottasche, frei von Natron und in seltener Schönheit und Stärke, wird aus dem Stassfurter Chlorkalium nach dem Leblanc'schen Proces dargestellt. Das hierzu dienende Chlorkalium wird vorher durch Raffinirung vom Kochsalze befreit. Krystallisierte Soda und Aetznatron, beide durch grosse Reinheit sich auszeichnend. Unterschwefligsaures Natron, aus den Rückständen der Fabrikation durch Röstung derselben und Zersetzen der Laugen mittelst Glaubersalz erhalten.
  - b) Oxalsäure und Klee-Salz. Die Oxalsäure wird durch Zersetzung von Sägespähnen mit ätzenden Alkalien dargestellt.
  - c) Chromalaun und Eisenalaun in schönen Krystallen für Zwecke der Färberei.
  - d) Krystallisirter oder sog. „destillirter“ Grünspan.
  - e) Schwefelsaure Thonerde, aus der bei der Kryolith-Verarbeitung ausgeschiedenen Thonerde gewonnen.

f) Oxyde zur Herstellung gefärbter Gläser, als: Zinnoxyd, Nickeloxyd, Chromoxyd, Kupferoxyd und Kupferoxydul.

g) Uebermangansaures Kali in schönen grossen Krystallen.

6. Lampe, Kaufmann & Co., Berlin, stellten eine instructive Collection nachstehender Drogen etc. in sehr schönen Mustern aus:

a) Sortiment verschiedener Wachse und Fette: 1. Bienenwachs in 5 Sorten, französisches, deutsches, anatolisches, von Aleppo und von Trapezunt. — 2. Pflanzenwachs: Südamerikanisches (Carnauba-Wachs von Bahia); desgl. (Elaeago Mariae-Wachs von Chili); desgl. aus Capstadt (Myrica-Wachs); desgl. aus Venezuela. — 3. Stearin in Tafeln. — 4. Japanisches Wachs in Scheiben. — 5. Wallrath in Blockform. — 6. Paraffin in Tafeln und in Kerzen, die mit Wallrath bereitet und dadurch von sehr bemerklicher Härte sind.

b) Natürliche Balsame: 1. Canadischer; 2. Peruvianischer; 3. Tolu-Balsam; 4. Muscat-Balsam aus Java: a) ein Stück in Schilf verpackt, b) ein Originalglas.

c) Benzoë-Harze: 1. Von Siam in 2 Sorten; 2. Von Sumatra; 3. Von Penang.

d) Campher: 1. Ein Brod raffinirter, chinesischer; 2. Ein Glas roher, japanischer; 3. Ein Glas natürlicher von Borneo (Dryobalanops Camphora).

e) Gerbstoffe: 1. Galläpfel von Aleppo; 2. desgl. von Smyrna; 3. desgl. ostindische; 4. Chinesische; 5. Japanische; 6. Pugliser marmörin; 7. Istrianner; 8. Knopfern, Levantiner; 9. Knopfern, Ungarische.

f) Sortiment von Bade- und Wasch-Schwämmen, darunter zwei, welche auf einem grossen Felsstücke festgewachsen.

g) Producte aus Harzen und Steinkohlen: 1. Harze der Xantorrhea hastilis aus Australien, helles und dunkles. 2. Picrinsäure, kryst., prima. 3. Mirban-Oel (Nitrobenzol). 4. Kryst. Fuchsin.

h) Sammlung von 30 verschiedenen Chinin-Verbindungen (eine in solcher Reichhaltigkeit seltene Sammlung).

i) Gutta-Percha: 1. rohe; 2. gereinigte; 3. weisse, in Stengeln.

k) Pharmaceutisch-chemische Präparate: 1. Ferrum dialysatum. 2. Pepsin von Dr. Lamatzsch in Wien. 3. Magnesia carbonica in Tafeln. 4. Bleiglättie in Schuppen und feine geschlängmte zu Pflastern. 5. Bleiglättie eigenthümlicher Form (Hüttenproduct).

l) Aetherische Oele, vollkommen rein. 1. Bittermandelöl; 2. Anisöl; 3. Bergamottöl; 4. Cajeputöl; 5. Calmusöl; 6. Kümmelöl.

melöl; 7. Nelkenöl; 8. Coreanderöl; 9. Neroliöl; 10. Peterslienöl; 11. Wintergreenöl (von *Gaultheria procumbens*).

m) Opium: 1. Aus Constantinopel in Broden; 2. Persisches in Stengeln (selten); 3. Deutsches (Product eines Anbau-Versuchs).

n) Diverse Drogen: 1. Gutti in Röhren; 2. Styrax liquidus; 3. Styrax calamitus; 4. Nuces vomicae; 5. Bengalischer Indigo.

7. L. C. Marquart, chemische Fabrik in Bonn. Eine schöne Collection durch grosse Reinheit sich auszeichnender chemischer Präparate für wissenschaftlich - chemische Zwecke: 1) Aethylbenzol; 2) Zinkmethyl, ohne Aetherzusatz; 3) Zink-aethyl; 4) Aethylmethylanilin; 5) Schwefelsäureanhydrid; 6) Phosphorsäureanhydrid; 7) Salzsäures Aethylamin; 8) Chlorkohlenstoff; 9) Phosphorchlorid; 10) Phosphorchlorür; 11) Traubenzucker; 12) Aldehyd; 13) Aetherschwefelsäures Kali; 14) Bibernbenzol; 15) Kohlensäure-Aether; 16) Chlor - Kohlensäure-Aether; 17) Mesityloxyd; 18) Cumarin; 19) Monochloressigsäure.

8. E. Schering, Fabrik chemischer Producte, Berlin, stellte eine Anzahl außerordentlich schöner Fabrikate aus, darunter besonders: 1) Jodum resublimatum in einer prachtvollen Krystall-Druse von ca. 2 Fuß Durchmesser; 2) Kalium jodatum, völlig frei von schwefelsaurem, kohlensäurem und jodsarem Kali in porzellanartigen Krystallen; 3) Kalium bromatum, frei von bromsaurem Kali und Jod; 4) Cadmium jodatum in prächtigen blätterartigen Krystallen; 5) Cadmium bromatum; 6) Kali hypermanganicum in langen Säulen; 7) Hydrargyrum cyanatum cryst. in einer über 10 Pfd. betragenden Quantität, grofskristallisiert; 8) Zincum aceticum in bemerkenswerth schönen Krystallen; 9) Ferrum pyrophosphoricum cum Amm. citric. in lamell.; 10) Kali hydric. in bac.; 11) Lithion citricum; 12) Calcaria saccharat. in lamell.; 13) Acidum chromicum; 14) Acidum pyrogallicum, blendend weiß und glänzend, sich vollkommen und klar in Wasser lösend; 15) Acidum tannicum leviss. et in lamellis, leicht und völlig klar in Wasser sich lösend.

C. Aussteller physikalischer und chemischer Apparate, Geräthe etc.

1. Paul Bunge, Hamburg: Eine feine chemische Wage eigenthümlicher Construction, in Glasgehäuse.
2. S. Elster (Fabrik für Gasmesser und Gasbeleuchtungsgegenstände), Berlin, hatte im kleinen Hörsaale des Instituts ein von ihm construirtes, neues, höchst empfindliches Photometer ausgestellt, mit welchem er vor den Mitgliedern der Gesellschaft experimentirte.
3. Ch. F. Geissler, Berlin, hatte eine seiner grossen Quecksilberluftpumpen ausgestellt. Er experimentirte mit derselben in dem

Laboratorium für Gasanalyse, und zeigte mehrere prächtige Erscheinungen an sog. Geifsler'schen Röhren.

4. E. Gundlach, Berlin: Ein großes prachtvolles Mikroskop mit Vorrichtung für Winkelmessung und Polarisation.
5. W. J. Rohrbeck (Firma: Luhme & Co.), Berlin: Modelle von Holz, als: Hohofen, Stahlofen, Porzellanofen, Flammenofen (sämtlich nach Mitscherlich), Pochwerk und Walzwerk (Freiberger Construction); eine Pincus'sche Chlorsilbersäule, ein großes Plattner'sches Löthrohr-Beck mit Plattner'scher Wage, ein Nivellirbarometer (nach August), ein Satz Erlenmeyer'scher Kolben, eine hydraulische Presse, ein Exsiccator (neue Modification), ein Wasserbad, constant, (nach Bunsen), Bechergläser, Präparatengläser, ein Filtrirgestell von Glas auf Porzellanfuß, zwei Spectralapparate (nach Bunsen), ein Polarisationsapparat (nach Venzke), ein Mikroskop von tausendfacher Vergrößerung, eine Magnesiumlampe, ein Polarisationskaleidoskop, ein Debuskop, eine Anorthoskopscheibe, Geifsler'sche Röhren, eine Geifsler'sche Luftpumpe, Chemische Gewichte, ein Infundir- und Decoctapparat mit gespannten Dämpfen.
6. C. Schober & Söhne, Berlin: Mitscherlich'scher Schmelzapparat, ein allgemeines Stativ nach Wichelhaus, bestehend aus zwei Ringen von Eisen, zwei Ringen von Holz, zwei Klammern, einer Gabel; alle diese Theile sind mit achteckigen conischen Stielen versehen, welche in die achteckigen Löcher der fünf dazu gehörigen Doppelmuffen hineinpassen und festgestellt werden; Proben von englischem, rothem Gummischlauche; Ruhmkorff'scher Commutator, Bunsen'sche Brenner, eine mikrochemische Lampe nach Mendelsohn, Stativ mit Glasapparat zur Zersetzung der Salzsäure, mit isolirten Klemmschrauben auf dem eisernen Dreifuß; Audiometer mit Stativ; kleines Stativ mit Holzteller zum Auf- und Niederstellen, ein desgl. großes; Natriumlöffel; Reagensglaszange; Glaskühler mit Stativ; eiserne Dreifüsse; guss-eiserne Wasserbäder mit kupfernen Ringen; eiserne Füsse zu Stativen und Brennern mit den darauf gegossenen Nummern der Arbeitsplätze und anderen Bezeichnungen; Apparate zur bildlichen Darstellung der Zusammensetzung der Körper; Atome dargestellt durch farbige Holzkugeln, verbunden durch messingene Hülsen resp. Charniere; Cylinderhalter, Stativ mit Dreibein und Zange, sämtlich nach Hofmann.
7. Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin: eine Elektrisirmschine neuester Construction nach Holtz mit Scheibe von 18 Zoll Durchm.; zwei Nivellirbarometer nach August; allgemeine Magnetnadel nach August; Hygrometer nach August; fünf Apparate auf Stativen für Zerlegung des Wassers, der Salzsäure und des Am-

moniaks auf elektrischem Wege nach Hofmann; Gasbehälter von Glas mit Messinggarnitur, 34" Höhe, 12" Durchm.; ein Kühler von Glas auf Messingstativ, 36" lang; größerer Inductionsapparat nach Ruhmkorff; eine elektrische Mühle; eine elektrische Pumpe; Flaschenelemente (Kohle, Zink, doppelt chromsaures Kali und Schwefelsäure); Apparat für Darstellung der Schwefelsäure als Vorlesungsversuch nach Gorup-Besanez; ein Sortiment Reagenzienflaschen von weißem und gefärbtem Glase mit Schild und raderter Balkenschrift; dito kleinere mit direkter weißer Schrift für Reagenzienkästen; Pulvergläser von verschiedener Größe, ebenfalls mit eingeriebenem Stöpsel, 6 Qu. Inhalt, mit Schild und theils raderter, theils schwarzer Balkenschrift nach Hofmann; ein Kolben von weißem Glase mit zwei zweizölligen, gegenüberstehenden Tuben, 12 Qu. Inhalt; zwei Quecksilbertröge, 24" hoch,  $\frac{3}{4}$ " stark im Glase; zwei Cylinder mit aufgeschliffenem Deckel, 48" hoch, 10" Durchm., und vier Cylindern, 17" hoch und 12" Durchm., zur Aufbewahrung von Präparaten in anatomischen Museen; ein Chlorgasometer nach Mitscherlich, 12 Pfd. Inhalt; Quecksilberreinigungsapparat; Deplacirungsapparate verschiedener Form; mehrere Sätze Bechergläser verschiedener Form, mit und ohne Ausguss; Isolirstäbe 6' lang, 2" Durchm.; Gasentbindungsflaschen; Scheidetrichter mit Deckel, Tubus und Hahn; zwei Standflaschen von weißem Glase, mit eingeschliffenem pyramidenförmigem Stöpsel, mit zwei Tuben am Boden und eingeschliffenen, doppelt durchbohrten Hähnen, 50 Qu. Inhalt; Recipienten verschiedener Größen; ein Stehkolben mit aufgeschliffenem Helm, 30 Qu. Inhalt; mehrere Ballons mit eingeschliffenem Helm, Abdampfschalen von Glas und verschiedene andere Gegenstände von weißem Glase für chemische Arbeiten.

Der Präsident begrüßt die versammelten Mitglieder der Chemischen Gesellschaft in dem großen Hörsaal des neuen Instituts:

Meine Herren!

Indem ich Ihnen in den Räumen des Berliner Universitäts-Laboratoriums ein freundliches Willkommen zurufe, erlauben Sie mir, dass ich gleichzeitig dem Gefühl der Freude Ausdruck lege, mit dem ich die Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft und die Gäste derselben, die Schüler des Laboratoriums, so zahlreich versammelt sehe.

Der heutige Tag ist in mehr als einer Beziehung ein für das chemische Institut unserer Hochschule bedeutungsvoller. Am 15. Mai des Jahres 1865 geschah der erste Spatenstich für den Neubau des

Laboratoriums, und in der Woche, welche mit dem heutigen 15. Mai abschließt, sind die letzten mit der inneren Einrichtung beschäftigten Arbeiter von dannen gegangen. Wir feiern also heute gleichzeitig den Jahrestag der Begründung und die frohe Stunde der Vollendung. Allerdings ist das Laboratorium bereits seit mehr als Jahresfrist in Thätigkeit, allein es war ein unerquickliches Provisorium, welches wir mit Freude zum Abschluß kommen sehen, eine Zeit des mit jedem Tage neu angefochtenen Besitzes, des kleinen Kriegs mit den Bauleuten, von denen die Räume, einer nach dem andern, ich möchte fast sagen, erst erobert werden mußten. So ist es denn auch gekommen, daß wir eigentlich ohne Sang und Klang in die Halle des neuen Tempels eingezogen sind. Keine höchsten und allerhöchsten Herrschaften, in deren Glanz wir uns bei dieser Gelegenheit hätten sonnen können, kein besternter Großwürdenträger des Reichs mit seinen Räthen, deren Gegenwart unserer Besitzergreifung das Siegel officieller Beglaubigung aufgedrückt hätte, kein blühender Kranz weiß gekleideter Jungfrauen, welche uns auf der Schwelle des Heilighums entgegentreten wären!

Für alle diese schmerzlichen Entbehrungen werden wir durch den festlichen Besuch der Chemischen Gesellschaft und ihrer Gäste am heutigen Abend schadlos gehalten, und Sie fühlen daher, weshalb ich diesem 15. Mai eine so hohe Bedeutung beilege, insofern mir derselbe nicht nur die Begründung und Vollendung, sondern in gewissem Sinne auch die Eröffnung des schönen Instituts bezeichnet, in dem ich Sie nochmals willkommen heiße.

Es ist gewiß eine eigenthümliche Erscheinung, daß von den sechs Universitäten, welche Preußen vor dem Kriege besaß, zwei, und zwar gerade die beiden wichtigsten, nämlich die Universitäten Bonn und Berlin, größere, der Entfaltung der Wissenschaft und den Anforderungen der Gegenwart entsprechende chemische Institute nicht erworben hatten. In Breslau, Königsberg, Greifswald und noch in den letzten Jahren in Halle waren neue, den Bedürfnissen der betreffenden Universitäten in vollstem Maasse entsprechende Laboratorien entstanden. Auch für Bonn und Berlin hatte die Königliche Regierung längst beschlossen in ähnlicher Weise zu sorgen. Ein seltsames Zusammentreffen von Umständen hatte aber diese Bestrebungen bisher stets vereitelt und es war dem gegenwärtigen Unterrichts-Minister, Seiner Excellenz Hrn. Dr. von Mühler vorbehalten, die Initiative zu ergreifen, um dieses längst gefühlte Bedürfniss auf eine glänzende, man kann wohl sagen, in der Geschichte des chemischen Unterrichts Epoche machende Weise zu befriedigen. Der großartigen Auffassung, welche die dem Minister zur Seite stehenden hohen Staatsbeamten, Hr. Unter-

staats-Secretair Dr. Lehnert und die Herren Geheimen Räthe DDr. Knerk und Olshausen den Intentionen ihres Chefs gegeben haben, verdanken die Universitäten Bonn und Berlin in jüngster Zeit die Gründung von chemischen Instituten, welche, was umfangreiche und zweckmässige Ausstattung anbelangt, den ausgezeichneten wissenschaftlichen Anstalten der Welt an die Seite gestellt werden können.

Der Schwierigkeiten, welche sich der Verwirklichung dieser grossen Aufgabe entgegenstelten, waren nicht wenige. Beschaffung der nothwendigen, sehr beträchtlichen Geldmittel, Wahl und Erwerb der Baustellen, Anfertigung der nöthigen Pläne und Vertretung derselben vor den verschiedenen Begutachtungs-Commissionen, welche die Ausführung öffentlicher Gebäude überwachen, endlich Ausgleichung gewisser Verwickelungen, welche aus der gleichzeitigen Beteiligung der Universität und der Akademie der Wissenschaften an der Berliner Anstalt entstanden, waren einige der schwierigen Vorbedingungen, denen Genüge geschehen musste, ehe man zur Ausführung der beabsichtigten Bauten schreiten konnte. Wenn sie alle rasch und vollständig erfüllt worden sind, wenn sich die beiden neuen chemischen Institute bereits in voller Thätigkeit befinden, so müssen diese Ergebnisse der auf allen Preussischen Universitäten oft erprobten Thatkraft, Sachkenntniß und Hingebung zugeschrieben werden, mit welcher Hr. Geh. Rath Dr. Knerk sich dieser Aufgabe gewidmet hat.

Man wird sich nicht täuschen, wenn man der Gründung der beiden grossartigen chemischen Laboratorien, welche sich in diesem Augenblicke unter den Auspicien des Königlichen Unterrichts-Ministeriums vollendet haben, eine Bedeutung beilegt, die weit über den unmittelbaren Nutzen für den Aufschwung des chemischen Unterrichtes auf den betreffenden Universitäten hinausgeht. In der Bewilligung der außerordentlichen Mittel für die Organisation der neuen Institute ist dem Einflusse der Chemie auf die Entfaltung moderner Zustände eine Anerkennung gezollt worden, welche nicht ohne Einwirkung auf die übrigen, an diesen Errungenschaften kaum weniger beteiligten Naturwissenschaften bleiben kann. Den eben entstandenen chemischen Instituten werden sich ähnliche, mit gleicher Liberalität ausgestattete Anstalten für die beiden anderen grossen Zweige der Naturwissenschaft, Physik und Physiologie, anreihen, denen neben der Chemie die Zukunft angehört. Schon regt es sich lebhaft in diesem Sinne. Die Vertreter aller naturwissenschaftlichen Disciplinen fühlen, dass die grossen Opfer, welche man noch eben einem einzigen Zweige der Naturwissenschaft gebracht hat, früher oder später dem eigenen Fach zu Gute kommen müssen.

Auf unserer eigenen Hochschule zumal knüpfen sich an den Neubau des chemischen Laboratoriums Wünsche und Hoffnungen, deren volle Berechtigung von Allen anerkannt wird. Mögen sie recht bald

in Erfüllung gehen, möge den berühmten Vertretern der Physik und Physiologie, welche unsere Hochschule mit Stolz die ihren nennt, recht bald die Freude zu Theil werden, ihre Fachgenossen in neuen stattlichen Räumen zu versammeln, denjenigen ähnlich, welche wir heute Abend mit einander durchwandern wollen.

Ehe wir indessen diese Wanderung antreten, möchte ich, wenn auch nur flüchtig, Ihre Blicke in die Zeiten zurücklenken, welche dem Bau des chemischen Institutes vorangingen, und auf die Verhältnisse, unter denen derselbe zu Stande kam.

Die Männer, welche an der Berliner Universität in den ersten fünfzig Jahren ihres Bestehens auf dem Gebiete der Chemie gewirkt haben, nehmen unter den berühmtesten Forschern unseres Jahrhunderts eine hervorragende Stelle ein. Die Namen Klaproth, Mitscherlich, Rose sind für alle Zeiten in goldenen Lettern auf dem Sockel der Geschichte verzeichnet.

Wenn trotz dieser glänzenden Vertretung die Berliner Hochschule bisher ohne ein grösseres chemisches Institut geblieben war, so sind hier verschiedene Ursachen zur Geltung gekommen. Wesentlich aber hat wohl der Umstand mitgewirkt, dass die Universität bei ihrer Gründung bereits eine wissenschaftliche, auch die Chemie umfassende Corporation vorfand, nämlich die 1700 von Leibnitz gestiftete, 1740 von Friedrich dem Grossen regenerierte Akademie der Wissenschaften. Eigenthum der Akademie ist das Vielen von uns wohlbekannte Haus No. 10 Dorotheenstrafse, welches ursprünglich der akademische Astronom und der akademische Chemiker gemeinschaftlich bewohnten. Allein schon vor vielen Jahren hatte der Astronom das Feld räumen müssen, und der Chemiker war Alleinherrcher auf der akademischen Besitzung geblieben. Seit Gründung der Universität sind es stets die akademischen Chemiker gewesen, welche den chemischen Lehrstuhl der Hochschule innegehabt haben und die Universität war auf diese Weise bis zu einem gewissen Grade der Verpflichtung enthoben, den chemischen Professoren Räumlichkeiten für ihre Arbeiten zu beschaffen, deren sie sich bereits in ihrer Stellung als Akademiker erfreuten. So gros nun auch Anfangs der Vortheil dieser Doppelstellung für beide Corporations erschien, so führte dieselbe doch auch wieder zu grossen Schwierigkeiten, als sich mit der raschen Entfaltung der Wissenschaft die Bedürfnisse der chemischen Forschung und des chemischen Unterrichts in unerwarteter Weise steigerten.

Die Beschaffung von Localen, deren Nothwendigkeit allgemein anerkannt war, unterblieb, weil entweder die Universität auf fremdem Grundeigenthum, oder die Akademie für in gewissem Sinne fremde Zwecke hätte bauen müssen.

Die Jahre 1863 und 1864 brachten der Universität und der Akademie schwere unersetzbliche Verluste. Im Herbste 63 starb Mitscher-

lich und wenige Monate später folgte Rose seinem berühmten Fachgenossen. Die Wiederbesetzung der Lehrstühle, welche so hervorragende Männer eingenommen hatten, bot die größten Schwierigkeiten. Da keine Hoffnung war, Liebig und Wöhler den Kreisen zu entführen, in denen sie von Liebe und Verehrung getragen, seit so vielen Jahren sich bewegen, so erschien Bunsen als der einzige natürliche Erbe des Berliner Lehrstuhles. Allein auch der berühmte Heidelberger Forscher konnte sich nicht entschließen, der an ihn ergangenen Aufforderung Folge zu leisten und aus ihm liebgewordenen Verhältnissen zu scheiden. Die Universität musste also darauf verzichten, ihren Lehrstuhl durch einen der drei Koryphäen der Chemie wieder besetzt zu sehen und sich herbeilassen, den Nachfolger in weiterem Kreise zu suchen.

Wenn nun unter einer großen Anzahl gleichberechtigter die Wahl auf denjenigen gefallen ist, welcher die Ehre hat, Ihnen gegenüber zu stehen, so verdankt derselbe diese unverdiente Bevorzugung wohl zunächst dem Umstand, dass ihm in Beziehung auf die Organisation eines neuen Institutes die noch ganz frisch erworbenen, bei der gemeinschaftlich mit Hrn. Baurath Dieckhoff unternommenen Ausarbeitung der Pläne für die Bonner Anstalt und bei der Ausführung derselben gesammelten Erfahrungen zur Seite standen. Denn das fühlte Jeder, dass nunmehr der Zeitpunkt gekommen war, den oft besprochenen, immer wieder verschobenen Neubau eines großen chemischen Laboratoriums für die Universität Berlin mit Kraft in Angriff zu nehmen.

In der That enthielt denn auch die von Seiner Excellenz dem Hrn. Minister von Müller erlassene Aufforderung den Berliner Lehrstuhl zu übernehmen, gleichzeitig die Versicherung, dass alsbald die nötigen Schritte gethan werden würden, um die Gründung eines der Universität würdigen chemischen Laboratoriums für Berlin einzuleiten.

In welcher Weise diese Versicherung in Erfüllung gegangen ist, davon werden Sie heute Abend Gelegenheit haben, sich selber zu überzeugen; allein Sie würden sich nur schwer eine klare Vorstellung von den mannigfaltigen Hindernissen machen, welche, eines nach dem andern, zu überwinden waren.

Es handelte sich zunächst um eine geeignete Baustelle für das neue Institut. Hier stieß man alsbald auf weit größere Schwierigkeiten, als sich in Bonn ergeben hatten. Eine ganze Reihe von Plätzen wurde nach einander in Vorschlag gebracht, aber ebenso schnell, und zwar stets ihrer großen Entfernung vom Universitätsgebäude wegen, wieder aufgegeben. Nach vielen vergeblichen Versuchen kam man immer wieder auf das wohlbekannte, der Akademie der Wissenschaft gehörige Haus und Grundstück zurück, dessen centrale Lage in der That nichts zu wünschen übrig ließ, welches aber für die Bedürfnisse eines großen chemischen Institutes der Gegenwart lange nicht ausreichte. Durch einen glücklichen Griff des Hrn. Geh. Raths

Knerck wurde diese Schwierigkeit beseitigt, indem derselbe mit gewohnter Energie eine günstige Gelegenheit wahrnahm, das nebenanliegende Grundstück für den Staat zu erwerben, von welchem der grössere Theil alsbald zu dem bereits vorhandenen Bauplatze geschlagen wurde. Es ist nicht uninteressant, bei dieser Gelegenheit zu erfahren, in welchem Verhältniss der Werth des Grundbesitzes seit einer Reihe von Jahren in Berlin gestiegen ist. Das mehrerwähnte, der Akademie der Wissenschaften gehörige, im Ganzen einen Flächenraum von  $132\frac{1}{2}$  Quadrat-Ruthen einnehmende Haus und Grundstück wurde im Jahre 1708 von dieser Corporation um den Preis von 2100 Thaler erworben. Für das unmittelbar nebenanliegende, theilweise bebaute Grundstück von derselben Grösse mussten im Jahre 1864, obwohl der Kauf unter ganz besonders günstigen Verhältnissen abgeschlossen wurde, nicht weniger, als 120,000 Thlr. bezahlt werden. Es ist dies eine Steigerung, wie sie in London und Paris kaum auffallender vorkommt. Uebrigens liegt auch die Baustelle, auf welcher sich das neue Laboratorium erhoben hat, wie Sie Alle wissen, in einer der besten und lebhaftesten Gegenden der Stadt und, was für die Zwecke der Anstalt von ganz besonderem Interesse ist, in der unmittelbaren Nähe des Universitätspalastes und des militär-ärztlichen Friedrich-Wilhelms-Institutes.

Noch musste eine wichtige Angelegenheit geregelt werden, nämlich das Verhältnis der Universität zur Akademie in ihrer Beteiligung an dem neuen Institute. Auch diese Frage wurde zwischen dem Ausschuss der Akademie und dem Regierungsbevollmächtigten Hrn. Knerck schnell zu einem alle Theile befriedigenden Resultate geführt; die Akademie trat der Regierung den zur Erbauung des Universitätslaboratoriums erforderlichen Grundbesitz gegen eine Summe von 24,000 Thalern ab, wobei die Regierung noch überdies den Umbau des Hauses und die Herstellung eines chemischen Laboratoriums auf akademischem Gebiet übernahm, welches direct an das der Universität gehörige Institut stossend, mit letzterem ein Ganzes bildet, so lange die Stellung des chemischen Akademikers und die des akademischen Chemikers in derselben Person vereinigt sind.

Nachdem sämmtliche Vorbedingungen in dieser Weise erfüllt waren, konnte zur Aufstellung des Programmes und Anfertigung der Pläne des Institutes geschritten werden.

Bei Aufstellung des Programms sind mir natürlich die in Bonn gesammelten Erfahrungen wesentlich zu Gute gekommen. Es war im Allgemeinen denselben Anforderungen Genüge zu leisten, nur musste in Folge der veränderten Localverhältnisse die Befriedigung derselben in sehr verschiedener Weise angestrebt werden. Auch war den in mehrfacher Beziehung abweichenden Verhältnissen der Berliner Universität Rechnung zu tragen. Es lag also im Ganzen doch eine neue Aufgabe vor, deren Lösung jedoch wesentlich durch den glücklichen

Umstand erleichtert worden ist, dass mir bei dieser Arbeit die reiche Erfahrung und nie müde werdende Theilnahme meines verehrten Freunden, des Hrn. Gustav Magnus keinen Augenblick gefehlt hat. Auch den Herren C. A. Martius und O. Olshausen, welche mir damals als Assistenten zur Seite standen, bin ich zu lebhaftem Danke verpflichtet.

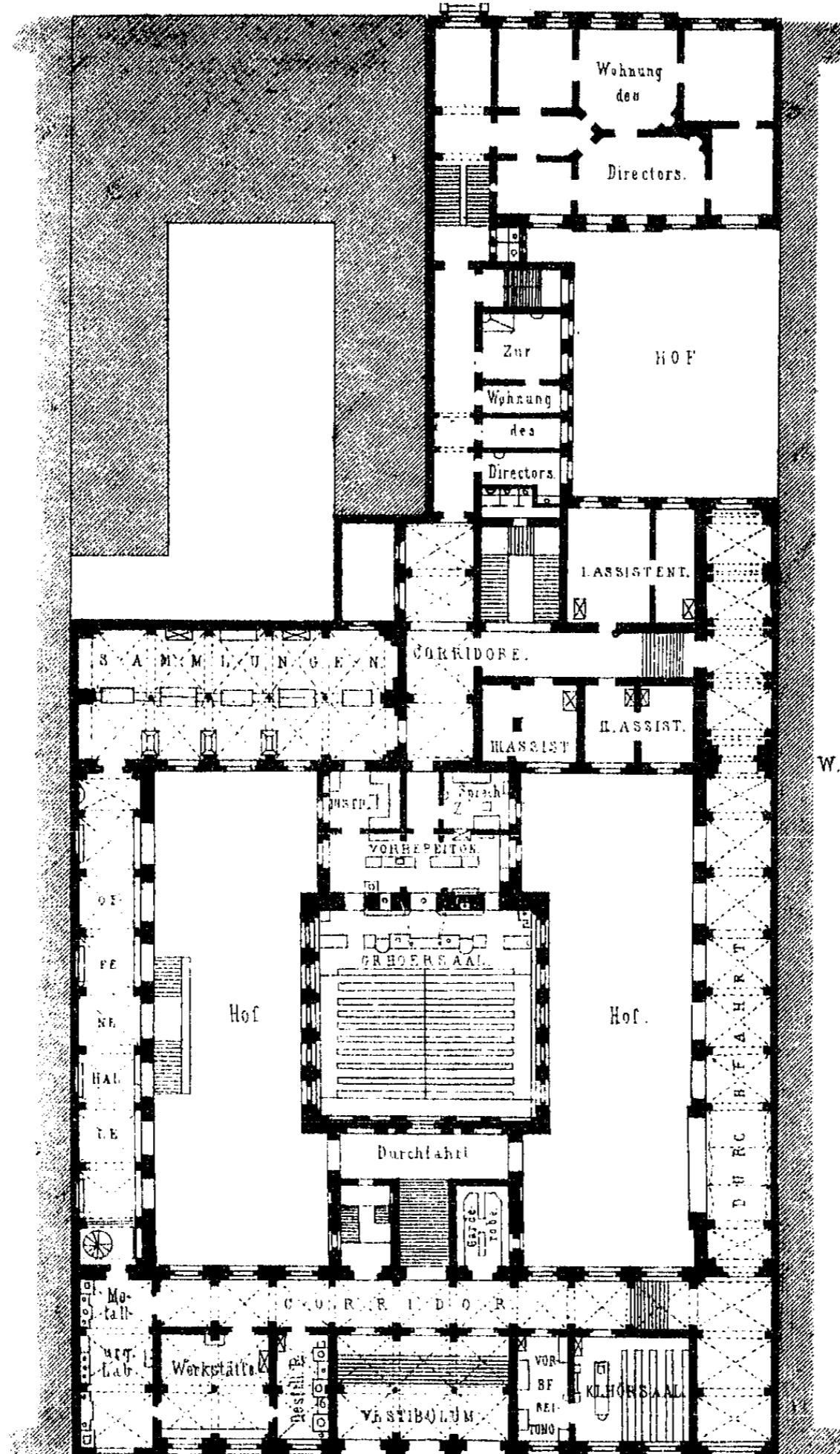
Mit der Anfertigung der Pläne nach dem auf diese Weise zu Stande gekommenen Programme wurde der ausgezeichnete Architekt der Universität, Hr. Baurath A. Cremer betraut, dem Berlin bereits die schöne neue anatomische Schule verdankt.

Nachdem sämmtliche Beteiligten sich schon im Herbst 1864 über die allgemeinen Dispositionen des auszuführenden Institutes in einer rohen Bauskizze geeinigt hatten, unternahm Hr. Cremer die Ausführung der detaillirten Pläne für die durch die beschränkten Raumverhältnisse, wie sie einer grossen Stadt eigen sind, aufserordentlich erschwerte Anlage, und schon im Frühsommer des folgenden Jahres konnte der Bau in Angriff genommen werden der von einem talentvollen jungen Architekten, dem Hrn. Baumeister Cornelius unter Mitwirkung des Herrn Drawe geleitet, schnell in allen Theilen aus der Erde wuchs.

Der gedeihliche Weiterbau sollte jedoch nur allzubald, wenn auch glücklicher Weise nur vorübergehend, bedroht werden. Die grossen Ereignisse des Jahres 1866, welche alle Kräfte in Anspruch nahmen, bedingten auch eine zeitweilige Verminderung der Thätigkeit auf der chemischen Baustelle. Eine dauerndere Störung hätte dem Bau durch den Umstand erwachsen können, dass Hr. Cremer, in Folge Aufsteigens in seiner amtlichen Stellung in weite Ferne versetzt, der Leitung seine persönliche Thätigkeit nur noch nach grösseren Unterbrechungen widmen konnte, auch die beiden mit der Ausführung betrauten Architekten sich bald anderen Aufgaben zuwenden mussten. Glücklicher Weise gewann das Unternehmen in Hrn. Zastrau, dessen Händen die Führung des Baues im Herbst 66 anvertraut wurde, eine frische Kraft, welche demselben bis zur Vollendung treu geblieben ist. Hr. Zastrau hat sich um die innere Einrichtung des Institutes grosse und bleibende Verdienste erworben. Er hat die Kunst verstanden, die ornamentalen Bestrebungen des Architekten mit den oft schwierigen Anforderungen des Chemikers für sein specielles wissenschaftliches Bedürfnis in glücklichster Weise zu versöhnen. Von Hrn. Zastrau sind auch die beiden kleinen Pläne (I und II) des Instituts gezeichnet, welche Ihnen zur besseren Orientirung vorliegen, und seiner kunstgeübten Hand verdanke ich das Gedenkblatt, welches Sie zur Erinnerung an den Besuch des chemischen Institutes freundlichst annehmen wollen.

Ueber dieses Institut, über seine Ausdehnung, über die allgemeine

Räume im Dorotheen-Strasse. Erdgeschoss.

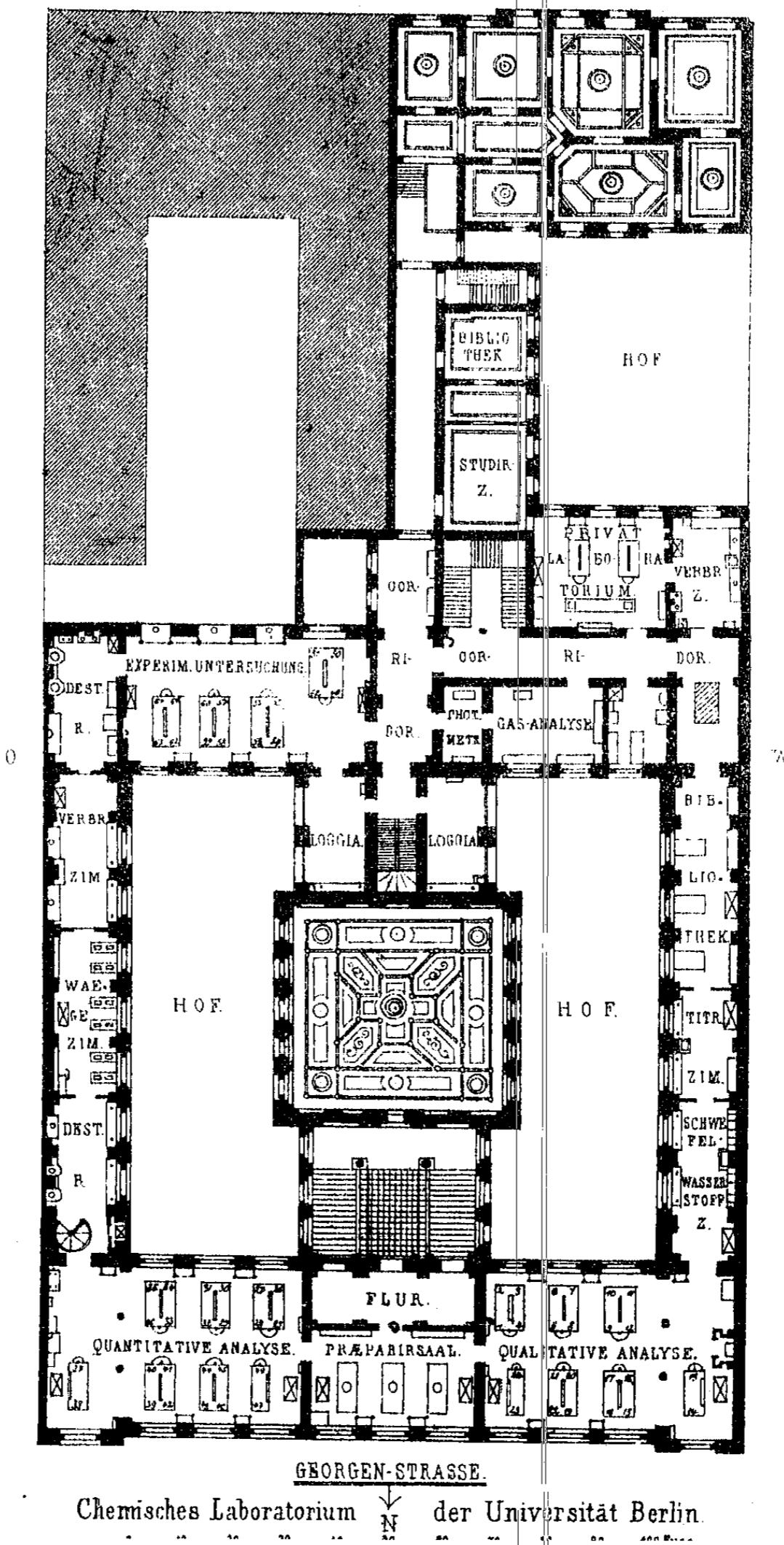


Georgen-Strasse.  
Chemisches Laboratorium der Universität Berlin

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 Fuss

z. S. 254

Räume im S. ersten Stock.



Disposition des Baues, über die Maafsverhältnisse, über die Mittel endlich, welche für die Begründung flüssig gemacht werden mussten, erlauben Sie mir noch einige kurze Andeutungen.

Wenn man die wirklich bebaute Grundfläche des Berliner Laboratoriums (21,680 Quadrat-Fuß) mit der des Bonner (28,300 Quadrat-Fuß) vergleicht, ergiebt sich, daß erstere etwas kleiner ist als letztere. Wenn man aber bedenkt, daß sich das Berliner Institut in allen Theilen zu zwei Stockwerken erhebt, während die Bonner Anstalt fast durchgängig einstöckig ist, und daß man bei dem Berliner Bau wegen des schlechten Grundes die Fundamente größtentheils auf starke über Senkkästen geschlagene Bögen zu setzen hatte, während in Bonn die Fundamentirung mit der größten Leichtigkeit von Statten ging, so wird man es nicht auffallend finden, daß sich der Voranschlag für das Berliner Laboratorium bedeutend höher gestellt hat. Während die von Hrn. Dieckhoff für das Bonner Institut veranschlagte Summe 123,000 Thaler beträgt, erreicht der von Hrn. Cremer für den Berliner Bau aufgestellte Voranschlag die Summe von 189,000 Thaler. Hierzu kommt noch die Summe von 25,000 Thalern für die innere Einrichtung. Rechnet man ferner noch hinzu die von der Regierung der Akademie geleistete Entschädigung von 24,000 Thalern und endlich  $\frac{2}{3}$  der für das neu erworbene Grundstück bezahlten Summe, da nur  $\frac{2}{3}$  desselben für das Institut verwendet wurde, d. h. also  $\frac{2}{3} \times 120,000$  oder 80,000 Thaler, so gelangt man zu der großen Summe von 318,000 Thalern, welche die Preußische Regierung kein Bedenken getragen hat, für den Bau des Berliner Institutes zu bewilligen.

Betrachtet man zunächst die Configuration des Bauplatzes, so erkennt man alsbald, wie groß die Hindernisse waren, welche sich unter den gegebenen Verhältnissen der Aufgabe entgegenstellten.

Ein Blick auf die Pläne (I und II) zeigt, daß das disponibile Grundstück zwischen der Dorotheen- und Georgenstraße eine sehr ungleiche Breite besitzt. Bei einer Länge von 284½ Fuß hat die an die Dorotheenstraße stoßende Front nur eine Breite von 67½ Fuß, während die Front in der Georgenstraße nahezu doppelt so breit, nämlich 134½ Fuß breit ist.

Das zwischen beiden Straßen sich hinziehende Grundstück besteht aus zwei aneinanderliegenden Rechtecken, von denen das eine 162½ Fuß lang und 134½ Fuß breit, das andere 122 Fuß lang und 67½ Fuß breit ist. Die den Bauplatz seitlich begrenzenden Grundstücke sind mit ansehnlichen, theilweise vier Stockwerke hohen Gebäuden bedeckt, so daß alles Licht entweder von den beiden Straßen, oder aus inneren, zwischen den Flügeln des Gebäudes entstandenen Lichthöfen geschöpft werden musste. Diese Einschränkung zwischen hohen Mauern bedingte alsbald eine wesentliche Abweichung von den für die Bonner Laboratorien eingehaltenen Bedingungen. Es ergab

sich die Nothwendigkeit, den Bau seiner ganzen Ausdehnung nach in zwei Stockwerken aufzuführen und die eigentlichen Arbeitsräume, in denen Licht und Luft Hauptbedingungen sind, in das über dem Erdgeschoss sich erhebende Stockwerk zu legen.

Was nun die Configuration der verschiedenen Gebäudetheile anlangt, so gestaltete sich diese schliesslich in folgender durch einen Blick auf die beiden Pläne ersichtlichen Weise:

Die Hauptfaçade der Laboratorien mit dem Eingang für die Studirenden fiel naturgemäss in die Georgenstrasse, an die breite Straßenseite des Grundstückes; an der der Straße parallelen Hinterseite des grossen Rechtecks entstand ein zweiter, dem Vorderbau analoger Hinterflügel und diese beiden Bauten wurden auf den Seiten durch grosse Arbeitsgallerien, in der Mitte durch einen bedeutenderen, den grossen Hörsaal — in dem wir uns befinden — enthaltenden Mittelflügel mit einander verbunden. So bildeten sich zwei von allen Seiten umbaute Höfe. Sämmtliche an diesen Höfen liegende Flügel des Gebäudes gehören zur Universität. Das kleine, an die Dorotheenstrasse anstoßende Rechteck ist nur von drei Seiten bebaut. An der Straße selbst liegt das alte, der Akademie gehörende Haus, welches eine vollständige Umwandlung erfahren hat; auf der entgegengesetzten Seite des Rechtecks befindet sich ein analoger Querflügel, welcher an den hinteren Theil des Universitäts-Laboratoriums anstößt und mit diesem zusammenfällt. Vorder- und Hintergebäude des kleinen Rechtecks sind ebenfalls mit einander, aber nur durch einen Seitenflügel verbunden. Es entsteht auf diese Weise ein dritter, etwas kleinerer Hof, mit den beiden Höfen des Universitäts-Laboratoriums mittelst einer Durchfahrt durch den gemeinschaftlichen Hinterflügel communicirend und die Verbindung des ersten, den Vorschriften der Berliner Baupolizei gemäss, mit der Straße vermittelnd.

Sämmtliche um den kleineren Hof gelegene Gebäude gehören der Akademie der Wissenschaften, mit Ausschluss des Quergebäudes, welches Eigenthum theilweise der Akademie der Wissenschaften, theilweise der Universität ist.

Was nun schliesslich die einzelnen Theile des Baues betrifft, so enthalte ich mich jeder weiteren Bemerkung; es würde zwecklos sein, die Disposition der verschiedenen Räume, ihre Beziehung zu einander und zu dem Ganzen, im Allgemeinen Verhältnisse beleuchten zu wollen, welche das kundige Auge der Fachgenossen mit einem Blicke übersieht.

### Eine Vorlesung über Vorlesungsversuche.

Indem ich nach diesen kurzen Bemerkungen über das chemische Institut, dem Sie heute Abend die Ehre Ihres Besuches haben schenken wollen, zu dem eigentlichen Gegenstande übergehe, welchen ich für flüchtige Betrachtung gewählt habe, fühl' ich, daß ich in vollem Maafse die Freiheit der Bewegung in Anspruch nehmen muß, welche die Deutsche Chemische Gesellschaft ihren Mitgliedern gestattet. Ich soll nämlich heute Abend die Reihe von Vorlesungen eröffnen, welche der Vorstand der Chemischen Gesellschaft, dem Beispiele der älteren Schwester-Gesellschaften in England und Frankreich folgend, alljährlich zu veranstalten beschlossen hat, und ich beabsichtige nicht mehr und nicht weniger, als Ihnen eine Reihe längst bekannter Erscheinungen vorzuführen, Erscheinungen, die Ihnen Allen so geläufig sind, daß es scheinen könnte, es sei überflüssig, noch ein Wort über dieselben zu verlieren. Allein der Versuch, in dem eine Erscheinung sich spiegeln soll, kann die mannigfältigsten Formen annehmen; er wird sich ganz anders gestalten müssen, wenn er nur für den Einzelnen, der Beobachtung bereits Kundigen, Beweiskraft haben soll, oder aber bestimmt ist, bei Vielen, in der Kunst zu beobachten erst mäfsig geübten, eine Ueberzeugung hervorzurufen.

Von diesem, dem didaktischen, Gesichtspunkte aus betrachtet, kann auch die älteste und bekannteste Thatsache ein neues Interesse gewinnen, und es ist daher in diesem Sinne, daß ich Sie bitten möchte, die folgenden fragmentarischen, entweder gar nicht oder nur lose zusammenhängenden Mittheilungen über Vorlesungsversuche und Zugehöriges aufnehmen zu wollen.

#### 1. Gewichtszunahme während der Verbrennung.

Einem Jeden, dem die Aufgabe gestellt ist, die chemischen Fundamental-Begriffe größeren Kreisen zugänglich zu machen, ist wohl schon das Bedürfnis fühlbar geworden, die Gewichtszunahme während der Verbrennung in einem einfachen und schlagenden Versuche bei dem Zuhörer zur Anschauung zu bringen. Der wohlbekannte Versuch mit der tarirten Wachskerze, welche in einer Röhre brennt, deren oberer Theil zur Fixirung der Verbrennungsproducte mit Kalistücken angefüllt ist, leistet schon einigermassen gute Dienste. Allein bei seiner Anstellung ist es notwendig, die Kerze von der Wage abzunehmen, den Apparat zur Unterhaltung der Verbrennung mit einem Aspirator in Verbindung zu setzen, diesen Aspirator längere Zeit im Gange zu

lassen, um schliesslich die Kerze wieder auf die Wage zurückzubringen, und diese Reihenfolge von Operationen, einfach wie sie sind, ist geeignet, die Aufmerksamkeit, zumal bei solchen, denen die Methode experimentaler Demonstration neu ist, von dem eigentlichen Ziele des Versuches abzulenken. Ich habe mich oft bemüht, diesen Versuch in eine einfachere Form zu kleiden, ohne indessen bis jetzt eine ganz befriedigende Lösung der Aufgabe gefunden zu haben.

Von den vielen in diesem Sinne angestellten Versuchen verdient jedoch einer kurz beschrieben zu werden.

Ein Jeder erinnert sich an die schöne Beobachtung des Hrn. G. Magnus, dass sich der Eisenbart, welcher an den Polen eines Hufeisenmagneten entsteht, wenn dieselben in Eisenstaub gedrückt werden, entzünden lässt und lebhaft in der Luft fortglimmt. Der Gedanke lag nahe, diese Erscheinung für die Lösung der eben bezeichneten Aufgabe zu verwerthen.

Zu dem Ende befestigt man einen kleinen Hufeisenmagneten in dem Schalenbügel einer gewöhnlichen Wage, welche Centigramme noch mit Leichtigkeit angibt, in der Weise, dass sich die Pole über der Schale befinden. Alsdann lässt man durch Einsenken der Pole in den feinen Eisenstaub, welcher im Handel unter dem Namen *ferrum limatum* vorkommt, den Eisenbart sich bilden und bringt die Wage durch Auflegen von Gewichten auf der andern Schale ins Gleichgewicht. Zündet man nunmehr das feinzertheilte Eisen an — was mit Leichtigkeit durch Annäherung einer Gasflamme geschieht — so beobachtet man alsbald, wie die mit dem Magneten belastete Wagschale sinkt. Mit dem Erlöschen des Eisenfeuers ist der Ausschlag der Wage ein sehr beträchtlicher geworden. Man bringt den Versuch am eindringlichsten auf die Art zum Schluss, dass man von dem gebildeten Oxyde Theilchen abstößt und in einem Porzellanschälchen aufsammelt, bis die Wage wieder im Gleichgewicht steht. Die in dem Schälchen angesammelte Menge Oxyd repräsentirt die Gewichtszunahme des Metalles während der Verbrennung.

Der Versuch gelingt am besten mit einem Magneten von mässigen Dimensionen. Ein kleiner Magnet, mit welchem ich zum Oefteren experimentirt habe, hat eine Höhe von 0<sup>m</sup>,15, an den Polen eine Breite von 0<sup>m</sup>,06 und eine Dicke von 0<sup>m</sup>,003, er wiegt ohne Anker 210 Grm.; in seiner gegenwärtigen Verfassung trägt derselbe 12,5 Grm. Eisen. Bei der Verbrennung am Magneten zeigt diese Eisenmenge eine Gewichtszunahme von nahezu einem Gramm (0,8 — 0,9 Gramm). Hätten sich die oben angeführten 12,5 Grm. Eisen ihrer ganzen Masse nach in Eisenoxydul-Oxyd verwandelt, so würde die Gewichtszunahme 4,7 Grm. betragen haben. Es ist also klar, dass auch unter diesen so günstigen Bedingungen ein nicht unbeträchtlicher Antheil des Eisens der Verbrennung entgeht.

## 2. Bildung von Eisensäure.

Das am Magneten verbrennende *ferrum limatum* ist seiner feinen Zertheilung wegen ein höchst schätzbares Material für Vorlesungsversuche. In eine (nicht leuchtende) Flamme geworfen, verbrennt es unter glänzendem Funkensprühen, und hierbei werden, wie schon Hr. Magnus hervorgehoben hat, so viele Eisentheilchen nach allen Richtungen zerstoben, daß sämtliche in der Nähe brennende Flammen alsbald anfangen gleichfalls zu scintilliren. Bringt man *ferrum limatum* in den vorderen Theil einer Glasmöhre und bläst das Pulver durch die Flamme, so entsteht ein lang gezackter glänzender Eisenblitz. Die feine Zertheilung macht diesen Eisenstaub ganz besonders für den bekannten schönen Versuch geschickt, durch welchen Faraday nachweist, daß Eisen verbrennlicher ist als Schießpulver. Läßt man in der That ein Gemenge von Schießpulver und *ferrum limatum* in eine auf einem Porzellanteller brennende Weingeistflamme fallen, so verbrennt das Eisen unter lebhaftem Funkenwerfen, und das Schießpulver fällt durch die Flamme auf den Teller, um erst, wenn die Flamme am Erlöschen ist, sich zu entzünden. Schüttet man *ferrum limatum* in einen Ballon, in dem Schwefel siedet, dessen oberer Theil also mit Schwefelgas erfüllt ist, so beobachtet man eine prachtvolle Feuererscheinung, indem der feine Staub an allen Theilen des Glases anhaftet, so daß der ganze Ballon für einen Augenblick lebhaft erglüht. Mischt man 2 Theile Schwefel mit 3 Theilen *ferrum limatum* in einer Probiröhre, so brennt die Mischung, wenn die oberste Schicht zuerst erhitzt wird, rasch in der Röhre nieder, und man hat nach dem Erkalten einen Stab geschmolzenen Eisensulfids. Ein Gemenge von 1 Th. Schwefel, 2 Th. *ferrum limatum* und 3 Th. Salpeter bildet eine Art Eisen-Schießpulver, welches, mit einem glühenden Körper berührt, gerade so, nur mit glänzenderem Lichte abbrennt, wie gewöhnliches Mehlschießpulver.

Auch auf nassem Wege wirkt das fein zertheilte Eisen höchst energisch. Will man in einer Vorlesung die Reduction von Nitrobenzol mit Essigsäure und Eisen zeigen, so nehme man zu diesem Versuche *ferrum limatum*. Die Reaction stellt sich alsdann nach einigen Augenblicken von selbst ein, und das Anilin destillirt ohne Beihilfe äußerer Wärme über. Gilt es, die Entwicklung von Wasserstoff zu constatiren, welche den Uebergang des Cyankaliums in Ferrocyan-Kalium bezeichnet, so wird man ebenfalls mit Vorteil das *ferrum limatum* in Anwendung bringen.

Das fein zertheilte Eisen ist jedenfalls das beste Material, wenn es sich darum handelt, die Bildung der Eisensäure in einer Vorlesung zu zeigen. Ein inniges Gemenge von 1 Th. *ferrum limatum* und 2 Th. Salpeter — ich nehme etwa 20—30 Gramm — werden in einem kleinen Glasballon über einem kräftigen Gasbrenner erhitzt. Nach

einigen Minuten beginnt das Gemenge zu erglühen, und alsbald sprüht eine glänzende Feuergarbe aus der Mündung des Ballons. Die rückständige halb mit dem Glase zusammengeschmolzene Masse besteht zum grossen Theile aus Kaliumferrat. Nach dem Erkalten gepulvert und mit Wasser übergossen, liefert sie eine tief rothviolette, fast undurchsichtige Lösung. Es verdient bemerkt zu werden, daß die Masse erst nach dem Erkalten ausgelaugt werden darf. Man ist leicht versucht, um die Operation abzukürzen, den glühenden Ballon in kaltes Wasser zu tauchen. Auf diese Weise wird nur eine äußerst schwach gefärbte Lösung erhalten. Bei weitem der grössere Theil der Eisensäure wird zersetzt.

Bei dieser Gelegenheit kann ich mir es nicht versagen, die Erinnerung an einen schönen, die Bildung der Eisensäure betreffenden, für Vorlesungen ganz besonders geeigneten Versuch wieder aufzufrischen, den wir Hrn. Poggendorff verdanken. Derselbe beobachtete nämlich schon vor nahezu dreissig Jahren die Bildung reichlicher Mengen von Eisensäure, wenn man bei der Elektrolyse einer Lösung von Kalihydrat eine Platte von *Gusseisen* als positive Elektrode benutzt. Ich kann nicht besser thun, als die Worte zu citiren, in denen Hr. Poggendorff\*) die Erscheinung beschreibt.

„Das Gusseisen hüllt sich sogleich in eine schön weinrothe Atmosphäre ein, die sich in dunklen Wölken durch die ganze Flüssigkeit verbreitet und diese nach kurzer Zeit so tief färbt, daß sie fast schwarz erscheint und die schöne Medocfarbe nur noch an den Rändern beim Durchsehen nach einem hellen Gegenstande erblicken läßt. Auf die Concentration der Kalilauge kommt es hierbei wenig an: sehr schön erhielt ich die Erscheinung bei einer Lösung von 1 Gewichtstheil Kalihydrat in 4 Gewichtstheilen destillirten Wassers.“

Wenn man Platten von der Gröfse nimmt, wie sie Hr. Poggendorff anwendet (10 Cent. Höhe auf 2 bis 3 Cent. Breite), so reicht eine Säule von 4 bis 5 Paaren vollkommen aus; da die alkalische Flüssigkeit stark schäumt, so ist es zweckmässig, die Elektrolyse in einem Glasylinder auszuführen, welcher mit einem Kautschukpfropfen verschlossen ist. Neben den den Kautschuk durchsetzenden Poldräthen ist eine Entbindungsrohre in dem Pfropfen angebracht, durch welche der Schaum austreten kann.

Um die gleichfalls von Hrn. Poggendorff beobachtete merkwürdige, bis jetzt nicht genügend erklärte Thatsache zu zeigen, daß es nur Gusseisen, nicht Schmiedeeisen ist, welches die Bildung der Eisensäure veranlaßt, braucht man nur eine gusseiserne und schmiedeeiserne Platte als Elektroden zu nehmen und einen Commutator in den Strom einzuschalten. Man läßt den Strom zunächst in der Weise durch die

\*) Poggendorff, Pogg. Ann. LIV, 379.

Flüssigkeit gehen, daß die schmiedeeiserne Platte die positive, die gußeiserne die negative Elektrode ist; die Wirkung beschränkt sich auf die gewöhnliche Wasserzersetzung. Nun werden mit Hilfe des Commutators die Pole gewechselt, und alsbald beobachtet man eine reichliche Bildung von Eisensäure an der positiven Elektrode von Gußeisen.

### 3. Volumetrische Analyse der Chlorwasserstoffsäure und des Ammoniaks durch Elektrolyse.

Die volumetrische Erforschung der Chlorwasserstoffsäure und des Ammoniaks, wenn sie auf elektrolytischem Wege bewerkstelligt werden soll, bietet ungleich grössere Schwierigkeiten, als die des Wassers. Die Zusammensetzung der beiden erstgenannten Verbindungen wird daher für den Zweck des Unterrichtes nur ausnahmsweise mit Hilfe der Elektricität zur Anschauung gebracht. Angaben über ein sicheres Verfahren liegen nicht vor, und so hat denn ein Jeder, der die Erscheinung zeigen will, die Versuche je nach Bedürfniss und nach den Mitteln die ihm zu Gebote stehen, für sich selbst auszuprobiren.

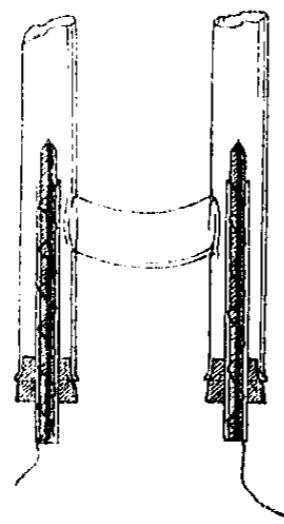
Ich selbst habe es immer bedauert, wenn ich in meinen Vorlesungen über Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak zu sprechen hatte, den Zuhörern die Elektrolyse der ersteren Verbindung gar nicht, die der letzteren nur unvollkommen durch den Versuch veranschaulichen zu können. Auch habe ich es an Anläufen nicht fehlen lassen, die aber nicht recht zum Ziele haben führen wollen. Erst in letztvflossener Zeit bin ich zu einigermassen befriedigenden Ergebnissen gelangt, welche ich mir erlaube, der Gesellschaft mitzutheilen, weniger in der Zuversicht, daß es mir gelungen sei, die Erscheinungen in ihrer vollendeten Form zu fassen, als vielmehr in der Hoffnung, daß Andere durch diese Mittheilung veranlaßt werden möchten, werthvolle Erfahrungen, die von Vielen ohne Zweifel erworben worden sind, zum Gemeingut werden zu lassen.

Versucht man es, die Chlorwasserstoffsäure in dem für die Elektrolyse des Wassers von mir schon früher\*) angegebenen Apparate, welcher wesentlich aus einem Dreischenkelrohre besteht, durch den elektrischen Strom zu zersetzen, so läßt sich in dem ersten Stadium der Operation an dem positiven Pole gar kein Chlor beobachten; es wird in der That von der Flüssigkeit vollkommen absorbirt. Erst nachdem man die Gase bei geöffneten Hähnen so lange hat entweichen lassen, bis die Flüssigkeit in dem Chlorschenkel mit Chlor gesättigt

\*) Hofmann: J. Chem. Soc., 1865, p. 165, und Einleitung in die moderne Chemie, 1866, p. 54.

ist, beginnen Blasen dieses Gases in der Röhre aufzusteigen; aber auch jetzt erhält man nicht gleiche Volumen der beiden Elementargase, sondern in der Regel mehr Wasserstoff; einestheils, weil sich ein Theil des Chlors mit der Platin-Elektrode verbindet, aunderentheils, weil sich die chlorgesättigte Flüssigkeit des Chlorschenkels allmälig in den Wasserstoffschenkeln verbreitet, wodurch dem entwickelten Wasserstoffe leicht eine kleine Menge Chlor beigegeben wird. Es empfiehlt sich daher, statt Platin-Polen, Kohle-Elektroden anzuwenden. Als solche dienen zweckmäßig die prismatischen oder cylindrischen Spitzen, aus Gaskohle geschnitten, wie sie zur Erzeugung des Flammenbogens beim elektrischen Lichte angewendet werden. Solche Gaskohlestäbchen von 0",005 Dicke und 0",050 Länge werden mit Platindrähten umwickelt, und nachdem man den unteren Theil, um die Poren auszufüllen, mit geschmolzenem Wachs getränkt hat, zur Hälfte in etwas weitere, an beiden Enden offene Gläser eingeschoben. Der Zwischenraum zwischen Kohle und Glas wird mit Wachs oder Schellack verkittet. Diese Gläser, aus deren oberen Enden die Kohlecylinder hervorragen, während aus den unteren die Platindrähte heraushängen, werden nun mit durchbohrten Korken umfangen, mittelst deren sie, wie aus der in Fig. 1 gegebenen Abbildung ersichtlich, in den unten

Fig. 1.



offenen Schenkeln des Zersetzungssapparates eingeführt werden. Der Zersetzungssapparat besteht in diesem Falle aus zwei Röhren von 0",46 Länge und 0",015 Durchmesser, oben Glashähne tragend, unten offen zur Aufnahme der Elektroden. Beide Röhren sind endlich etwa 0",03 über den Mündungen durch ein kurzes Verbindungsstück mit einander vereinigt, an welchem ein kugelförmig endigendes Steigrohr angeblasen ist. Der ganze Apparat ist auf einem geeigneten Stativ befestigt, und man hat Sorge getragen, die Gläser so hoch in die Röhren einzuschieben, dass die Gaskohle-Elektroden ziemlich beträchtlich über dem Verbindungsrohre der beiden Schenkeln stehen. In so konstruiertem Apparate ist die Absorption des Chlors durch das Material der Elektrode vollkommen beseitigt. Um auch die Absorptionsfähigkeit der Flüssigkeit für Chlor zu vermindern, wendet man statt reiner Chlorwasserstoffsäure eine gesättigte Kochsalzlösung an, welche man mit nicht mehr als etwa einem zehntel Volum concentrirter Chlorwasserstoffsäure versetzt. Man könnte einwenden, dass es in diesem Falle nicht mehr die Chlorwasserstoffsäure, sondern das Kochsalz sei, welches zunächst zersetzt werde. Allein denselben Einwurf müfste man auch bei der Elektrolyse des Wassers machen, insofern man ja niemals

reines Wasser, sondern stets verdünnte Schwefelsäure\*) durch den Strom zersetzt. Um schließlich bei der Elektrolyse der Chlorwasserstoffsäure die Verbreitung des gelösten Chlors bis in den Wasserstoffschenkeln möglichst zu vermeiden, schiebt man in das zwischen beiden Schenkelröhren angeblasene Verbindungsstück einen Ppropf von Baumwolle ein, welcher allerdings dem Strome einen nicht ganz unbeträchtlichen Widerstand entgegenstellt, aber auch die unregelmäßigen Bewegungen in der Flüssigkeit fast vollständig aufhebt. Läßt man durch einen so hergerichteten Apparat bei geöffneten Hähnen den von sechs bis acht Zink-Kohle-Elementen erregten Strom etwa eine Stunde lang circuliren, so beobachtet man nach dem Schluß der Hähne, daß sich Wasserstoff und Chlor zu gleichen Volumen entwickeln. Man braucht nun nach Beendigung des Versuches die Gase nur an den Hähnen austreten zu lassen, um sie alsbald an ihren Eigenschaften zu erkennen. Es verdient übrigens bemerkt zu werden, daß für die erfolgreiche Ausführung des beschriebenen Versuches eine gewisse Uebung im Experimentiren immerhin erforderlich ist.

In ganz ähnlicher Weise läßt sich nun unter Beobachtung der geeigneten Vorsichtsmaßregeln auch die volumetrische Elektrolyse des Ammoniaks bewerkstelligen. Es ist bekannt, daß die Lösung des Ammoniaks in Wasser nur langsam durch den elektrischen Strom zerlegt wird, daß man aber die Wirkung durch Zusatz von etwas Salmiak oder Kochsalz beschleunigen kann. Die Erfahrung hat gelehrt, daß eine Mischung von reiner gesättigter Kochsalzlösung mit nicht mehr als etwa einem zehntel Volum starker Ammoniakflüssigkeit sich trefflich zu diesem Versuche eignet. Bei Anwendung von Kochsalz wird aber in Folge secundärer Reaction die positive Elektrode, wenn sie aus Platin besteht, ebenfalls stark angegriffen, und es empfiehlt sich daher für die elektrische Zersetzung des Ammoniaks, denselben Apparat mit Gaskohle-Elektroden anzuwenden, dessen man sich für die Zerlegung des Chlorwasserstoffs bedient. Damit der Versuch gelinge, muß man auch jetzt wieder den Strom etwa eine halbe Stunde bei geöffneten Hähnen durch den Apparat gehen lassen. Die in den beiden Schenkeln befindlichen Flüssigkeitssäulen haben alsdann soviel Gas absorbirt, als sie aufnehmen können; werden jetzt die Hähne geschlossen, so erscheinen für je 1 Volum Stickstoff, welches an dem elektropositiven Pole auftritt, 3 Volume Wasserstoff an dem elektonegativen Pole. Beim Austreten aus den geöffneten Hähnen werden die beiden Gase schließlich ohne Schwierigkeit an ihren Eigenschaften erkannt.

\*) Nach sehr sorgfältigen Versuchen von Hrn. Prof. Buff in Gießen, die ich vielfältig zu bestätigen Gelegenheit gehabt habe, liefert eine verdünnte Schwefelsäure von dem V. G. 1,1 bei der Elektrolyse den Wasserstoff und Sauerstoff am leichtesten in dem scharfen Volumverhältnisse von 2:1.

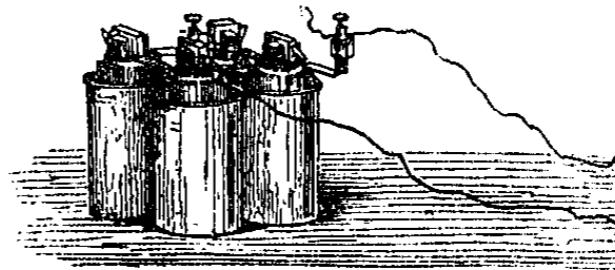
Ist man auf diese Weise in den Stand gesetzt, die volumetrische Analyse des Chlorwasserstoffs und des Ammoniaks — ganz ähnlich wie die des Wassers — durch den elektrischen Strom auszuführen, so wird man sich kaum das Vergnügen versagen, die Elektrolyse der drei Verbindungen nochmals gleichzeitig, und zwar durch denselben Strom zu bewerkstelligen. Zu dem Ende sind drei Apparate neben einander aufgepflanzt (Fig. 2); die beiden äußersten Gaskohle-Elektroden führenden, sind mit Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak, der mittlere, in dessen Wände Platin-Elektroden eingeschmolzen sind, mit Wasser unter den angegebenen Vorsichtsmäfsregeln beschickt. Nun wird der von dem Kohle-Ende der Batterie ausgehende positive Pol mit dem Chlorwasserstoffapparate, der von dem Zink-Ende ausgehende negative Pol mit dem Ammoniakapparat verbunden und weiter Leitungsdrähte zwischen den Chlorwasserstoff- und Wasserapparat einerseits, sowie zwischen diesen letzteren und den Ammoniakapparat andererseits eingeschaltet, indem man die Drähte entweder direct oder der größeren Bequemlichkeit halber mittelst in dem Fuß der Stative eingesetzter isolirter Klemmschrauben mit einander in Berührung bringt. Als bald setzt sich der Strom in Bewegung, den wir diesmal, um die zahlreichen im Wege liegenden Widerstände zu überwinden, durch eine Batterie von mindestens 12 bis 16 Zink-Kohle-Elementen erregen. Der Versuch zeigt, dass in allen Apparaten dasselbe Volum Wasserstoff an dem negativen Pole auftritt, und dass sich in dem ersten Apparatein gleiches Volum Chlor, in dem zweiten das halbe Volum Sauerstoff, in dem dritten endlich ein Dritttheil dieses Volums an Stickstoff entbindet.

Für solches Ergebniss des Versuches sind wir durch die eingehende Untersuchung der Chlorwasserstoffsäure, des Wassers und des Ammoniaks zur Genüge vorbereitet. Das Auge ruht gleichwohl mit freudigem Interesse auf diesen Erscheinungen, aus denen uns, zu einem einzigen Bilde vereint, eine ganze Reihe von Gesetzmäfsigkeiten entgegentritt, die wir in der Regel nur fragmentarisch und nach einander zu beobachten Gelegenheit haben.

#### 4. Verdichtung des Wasserstoffs und Sauerstoffs beim Uebergang in Wassergas.

Die wichtige Thatsache, dass sich Wasserstoff und Sauerstoff bei der Wassergasbildung auf zwei Dritttheile ihres Volums zusammenziehen, wird in den Experimental-Vorlesungen in der Regel etwas stiefmütterlich behandelt. Diese Thatsache bildet gleichwohl ein so

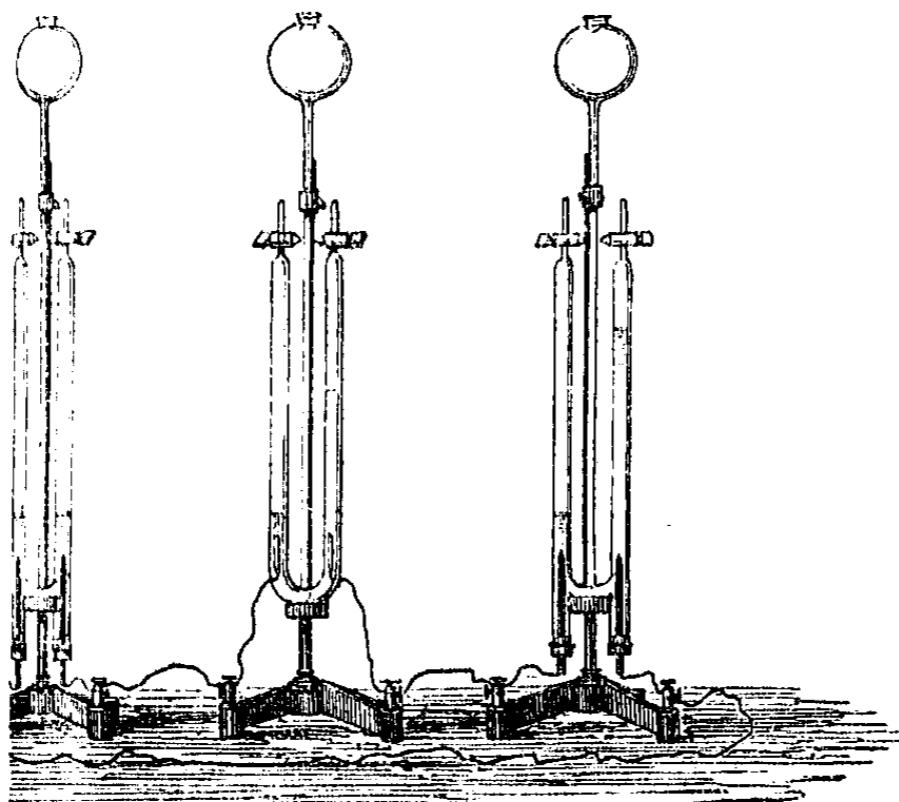
Fig. 2.



wichtiges Glied in der Kette der Erscheinungen, welche unseren gegenwärtigen Auffassungen zu Grunde liegen, daß ich schon seit langer Zeit gewohnt bin, dieselbe alljährlich meinen Zuhörern im Versuche vorzuführen.

Es kommt bei diesem Versuche zunächst darauf an, das Volum der Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff mit dem Volum des gebildeten Wasserdampfes unter Bedingungen zu vergleichen, unter welchen sich der Wasserdampf wie ein wahres Gas verhält. Ich habe diesen Zweck bisher in der Weise zu erreichen gesucht, daß ich die unter dem Druck der Atmosphäre befindlichen Gasvolumen auf den

Fig. 2.

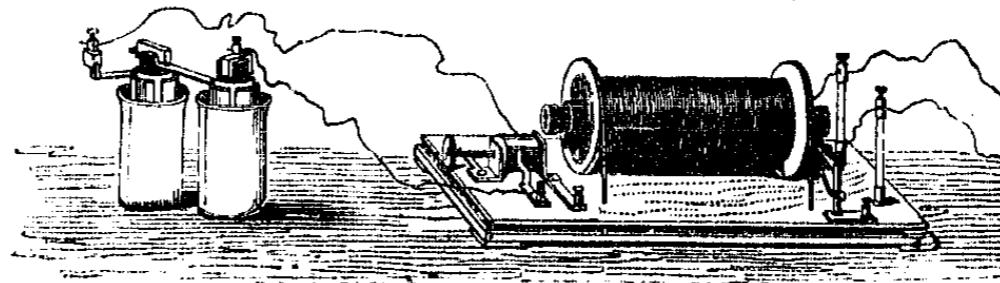


Siedepunkt des Amylalkohols, also weit über die Temperatur erhitzte, bei welcher das Wasser unter gewöhnlichem Luftdruck siedet. Dasselbe Ergebnis läßt sich aber auch bei der Temperatur des siedenden Wassers erzielen, wenn man Sorge trägt, bei einem niedrigeren als dem Atmosphärendrucke zu arbeiten. In diesem Sinne löst man die Aufgabe mit Hülfe des in Fig. 3 abgebildeten Apparates.

Eine etwa 1 Meter lange und 12 bis 15 Millimeter weite Glasröhre ist oben geschlossen und mit Funkendrähten versehen. Von oben nach unten sind drei gleich große Volumen (von etwa 20 Centimeter Länge) auf der Röhre abgemessen, und durch in das Glas ein-

gebrannte schwarze Streifen bezeichnet. Um den gröfseren Theil dieser Röhre ist mittelst eines Korkes eine zweite, etwas weitere in der Weise befestigt, daß die freien Platin-Enden zugänglich bleiben. Durch den zwischen beiden Röhren gebildeten Zwischenraum kann man den Dampf siedenden Wassers strömen lassen. Die Röhre wird mit Quecksilber gefüllt, in einer vollkommen mit Quecksilber gefüllten Cylinderwanne umgestülpt, und durch einen an einem Stative auf und nieder beweglichen Schraubenarm in verticaler Stellung so befestigt, daß sich die Röhre noch wenigstens um die Höhe eines der abgemessenen Volume in das Quecksilber einsenken lasse. Damit der die Barometerröhre führende Schraubenarm sich möglichst leicht und sicher auf und nieder bewege, ist er mit einem Triebrade versehen, welches in eine an dem Stative angebrachte Zahnstange eingreift. Nach einigen Schwankungen ist das Quecksilber auf der Barometerhöhe zur Ruhe gekommen. Nun lassen wir, während ein starker Strom von Wasserdampf die Röhre umspült, die elektrolytisch entwickelten Elementargase des Wassers in die Barometerleere steigen, bis die drei abgemessenen Volume von dem Gase erfüllt sind, und bezeichnen den Stand des Quecksilbers durch einen die äußere Röhre federnd umfangenden Metallring, welcher von einem gleichfalls an dem Stative auf und ab beweglichen Arme gehalten wird. Das auf diese Weise aufgesammelte Gasvolum ist demnach bei  $100^{\circ}$  und unter einem Drucke gemessen, welcher um die noch immer in der Röhre schwebende Quecksilbersäule geringer ist, als der Druck der Atmosphäre. Nunmehr schlage der elektrische Funken durch das Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff, indem wir Sorge getragen haben, auf der äußeren Kuppe der Röhre eine Verdichtung von Wasser zu vermeiden, welche der Elektricität einen unwillkommenen Uebergang hätte bieten können.

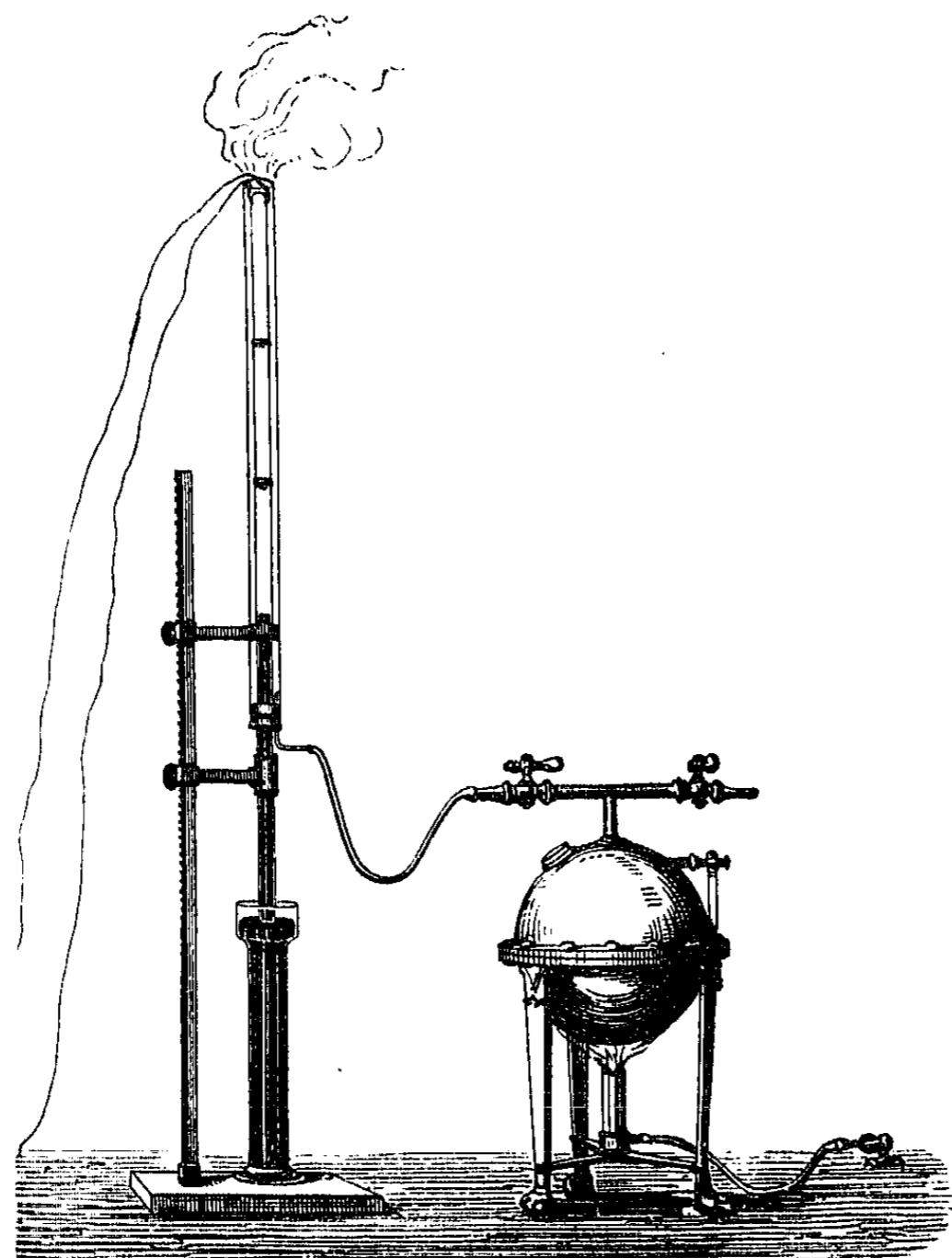
Fig. 3.



Die beiden Gase gehen in Wassergas über, eine Umwandlung, welche trotz des beträchtlichen Gasvolums ohne alle Gefahr erfolgt, da dasselbe einerseits verdünnt ist, andererseits sich aber nur wenig zusammenzieht. Unter den gegebenen Bedingungen behauptet das gebildete Wasser den gasförmigen Zustand, allein das Volum des gebildeten Wassergases ist mit dem ursprünglichen Volume der Elementargase

des Wassers nicht mehr vergleichbar, da wohl die Temperatur dieselbe geblieben ist, der Druck aber um die über dem Metallringe aufgestiegene Quecksilbersäule sich vermindert hat. Nichts ist aber leichter,

Fig. 3.



als auch den ursprünglichen Druck wieder herzustellen. Zu dem Ende senken wir die Röhre in die Cylinderwanne, wobei etwas Quecksilber überfließt, bis die Kuppe der Quecksilbersäule wieder wie zu Anfang des Versuches mit dem unverrückt gebliebenen Metallringe gleichsteht. Dies ist aber genau in dem Augenblicke der Fall, in welchem das Niveau des Quecksilbers an dem zweiten Theilstriche der Röhre an-

gelangt ist, und wir erfahren auf diese Weise, daß sich die Elementargase bei der Wasserbildung von drei Volumen auf zwei Volume zusammengezogen haben.

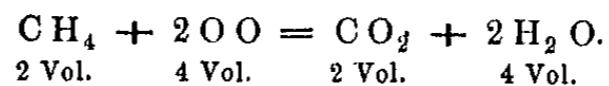
Das Ergebniss des Versuchs ist in heinem Grade befriedigend, obwohl ein kleiner Fehler durch den Umstand herbeigeführt wird, daß am Schlusse des Versuchs ein größerer Theil der schwebenden Quecksilbersäule der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt ist, als am Anfange derselben.

Wenn bei dem beschriebenen Versuche die äußere Glashülle nur wenig über die Wölbung des Eudiometers hervorragt oder der Dampfstrom momentan nachgelassen hat, so beobachtet man stets, daß das gebildete Wassergas weniger, und oft wesentlich weniger, als zwei Volume einnimmt. Dies röhrt von in den oberen Theil der Siedehülle eindringender kalter Luft her, welche die Temperatur der oberen Gaschichten unter  $100^{\circ}$  herabstimmmt. Interessant ist es alsdann, die Wirkung zu beobachten, welche ein auf die Mündung der Hülle gelegter Baumwollenpropf hervorbringt. Augenblicklich beginnt die Wassergassäule sich auszudehnen, um sich schleunigst genau bei zwei Volume einzustellen, welche sich jetzt, selbst wenn der Propf entfernt wird, längere Zeit hindurch constant erhalten.

##### 5. Vorlesungsanalyse des Grubengases und des ölbildenden Gases

Der im vorigen Abschnitt beschriebene Apparat, obwohl zunächst zur Ermittelung der Verdichtung der Elementargase im Wassergas bestimmt, läßt sich gleichwohl auch für andere sehr nützliche Vorlesungszwecke verwerthen.

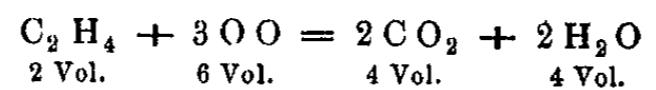
Es handle sich zunächst um die eudiometrische Analyse des Grubengases, welche für die gegenwärtige Auffassung der organischen Chemie von so fundamentaler Bedeutung ist, daß sie wohl in keiner Vorlesung mehr unausgeführt bleiben dürfte. Um die Zusammensetzung des Grubengases zu constatiren, führen wir eine Mischung von 1 Vol. Grubengas mit 2 Vol. Sauerstoff in die Barometerleere, bis das Quecksilber mit dem dritten Theile der Röhre gleichsteht. Wenn man jetzt die Röhre von dem Dampfe siedenden Wassers umspülen läßt, so erleidet das Gas noch eine erhebliche Ausdehnung, welche man durch einen über die Siedehülle geschlungenen Kautschukring vermerkt. Nun schlage der elektrische Funken durch die Mischung, und alsbald beobachten wir, daß sich das Quecksilber nach einigen Schwankungen wieder auf derselben Höhe einstellt, welche es vor der Verpuffung einnahm.



Läßt man nun den Apparat erkalten, was durch Entfernung der

Siedehölle beschleunigt wird, so steigt das Quecksilber, weil sich das Wassergas verdichtet. Die Röhre wird daher in die Cylinderwanne gesenkt, bis sich die ursprüngliche Drucksäule wiederhergestellt hat. Wir beobachten alsdann, dass der Stand des Quecksilbers nahezu mit dem ersten Theilstriche coincidirt. Allein das Volum der gebildeten Kohlensäure erscheint gleichwohl etwas grösser als das Volum des verbrannten Grubengases, weil der der Kohlensäure beigemengte Wasserdampf auch noch bei gewöhnlicher Temperatur einen nicht unerheblichen Druck ausübt. Erst nachdem man eine schwefelsäuregetränkte Bimsteinkugel in der Röhre hat aufsteigen lassen, wird die Kohlensäure trocken, und nun zeigt sich in der That, dass das Volum der gebildeten Kohlensäure genau gleich ist dem Volum des verbrannten Grubengases. Es ist begreiflich durchaus nöthig, möglichst reines Grubengas für den Versuch anzuwenden. Die Darstellung eines solchen aus Natriumacetat und Natronkalk ist aber keineswegs eine leichte Aufgabe. Dem Gase ist in der Regel Acetondampf und ölbildendes Gas beigemengt. Es empfiehlt sich daher, das Gas, ehe man es in das Eudiometer einführt, durch Schwefelsäure, durch Bromwasser und schliesslich über Kalhydrat streichen zu lassen.

In ganz ähnlicher Weise und mit womöglich noch grösserer Leichtigkeit lässt sich die Vorlesungsanalyse des ölbildenden Gases bewerkstelligen. Diesmal füllen wir 4 abgemessene Volumen der Barometerröhre mit einer Mischung von 1 Vol. Aethylen mit 3 Vol. Sauerstoff. Nachdem die durch den Dampf des siedenden Wassers bewirkte Ausdehnung markirt worden ist, wird die Mischung durch den elektrischen Funken explodirt, und auch diesmal wieder zeigt es sich, dass sich das Gasvolum weder vermehrt, noch vermindert hat.



Nach dem Erkalten des Apparates, nach der Absorption des Wasserdampfes durch eine Schwefelsäure-Bimsteinkugel und nach Herstellung des ursprünglichen Drucks bleibt ein Kohlensäurevolum, welches halb so gross ist als das Volum der eingeführten Mischung oder doppelt so gross als das anfänglich in dem Eudiometer befindliche Aethylenvolum. Man erhält ein für diesen Versuch hinreichend reines Aethylen, wenn man das aus einer Mischung von 1 Vol. starken Weingeistes und 3 Vol. concentrirter Schwefelsäure entwickelte Gas zunächst durch eine Woulff'sche Flasche mit concentrirter Schwefelsäure, um den Aetherdampf zu fixiren, und dann durch zwei Woulff'sche Flaschen mit Natronlauge, um schweflige Säure zurückzuhalten, streichen lässt und das Gas erst dann in einem Glasgasometer aufsammelt, wenn es von Bromwasser vollständig absorbirt wird.

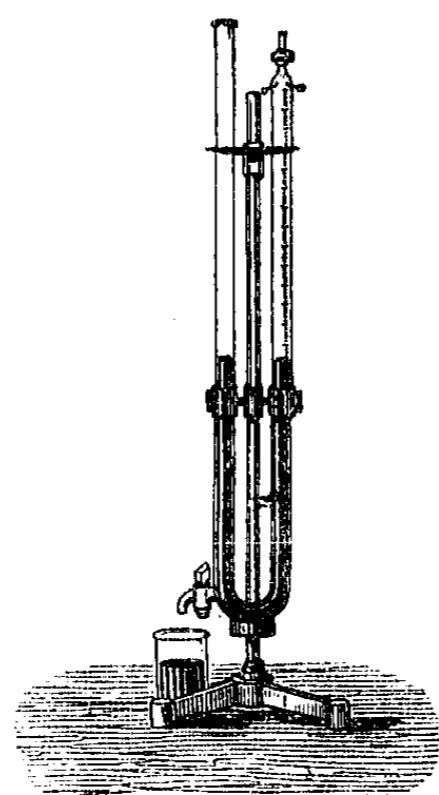
Was das Mischen der Gase mit Sauerstoff vor dem Einbringen

in das Eudiometer anlangt, so bediene ich mich zu dem Ende einer mit einem Hahne verschenen U-Röhre, über welche sich in dem folgenden Abschnitte (vergl. No. 6.) nähtere Angaben finden.

#### 6. Vorlesungs-Eudiometer.

Wenn man in einer Vorlesung mit Erfolg eudiometrische Versuche anstellen will, so muß der Apparat so hergerichtet sein, daß die in den verschiedenen Phasen des Prozesses auftretenden Gasvolumen direct mit einander vergleichbar sind, ohne daß man Reductionen wegen Druck- und Temperaturveränderungen vorzunehmen hat.

Fig. 4.



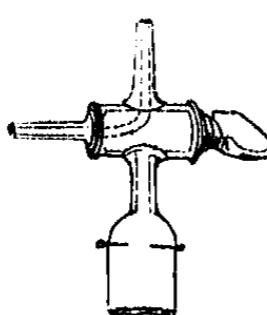
auf- und niedergleitend, in jedem Augenblick erkennen läßt, ob das Quecksilber in beiden Schenkeln im Niveau steht. Was endlich den

Diesen Bedingungen genügt das gewöhnliche U-Eudiometer, wenn man dasselbe mit zwei Glashähnen versieht, von denen der eine etwa 1 Centimeter über dem Buge angebracht ist, während der andere den Schenkel mit den Funkendrähten abschließt. Der Apparat, dessen ich mich bediene, ist in Fig. 4 abgebildet.

Die U-Röhre hat eine Höhe von etwa 60 Centimeter und die Weite eines gewöhnlichen Eudiometers; der Bug ruht auf einem metallgefaßten Korksupport, der sich an einem verticalen Metallstativ auf- und niederschrauben läßt. Dasselbe Stativ trägt einen gleichfalls auf- und niederschiebbaren Doppelarm mit korkgefütterten Klemmschrauben, welche, die beiden Schenkel umfassend, die U-Röhre in verticaler Stellung halten. An dem nämlichen Stativ bewegt sich schließlich eine Hülse mit horizontalem

Arme, welcher, an den Eudiometerröhren Hahn anlangt, welcher unmittelbar über den Funkendrähten den einen Schenkel zum Schluß bringt, so bildet der Stift desselben eine Röhre (Fig. 5), welche der Handhabe gegenüber offen ist, außerdem aber in der Längenachse des Eudiometerschenkels nach der einen Seite hin rechtwinklig angebohrt ist, so daß ein in die Röhre des Stiftes eingeführter Gasstrom, je nach der Stellung des Hahns in das Eudiometer eintritt, oder aber seinen Weg durch die obere Spitze

Fig. 5.



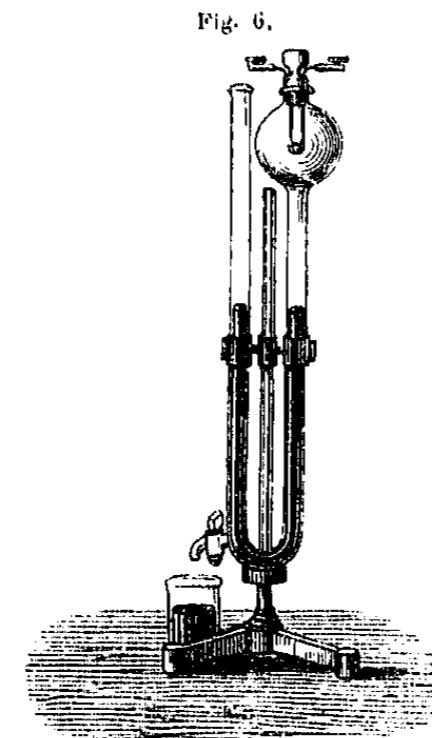
des Hahns in die Atmosphäre findet. Diese Einrichtung hat den Vortheil, dass man das in das Eudiometer einzubringende Gas längere Zeit durch den Hahn leiten und somit jede Spur von Luft austreiben kann. Lässt man das Gas bei mässig geöffnetem Hahn des Entwickelungsapparates langsam durch den Eudiometerhahn in die Röhre eintreten, so kann man bei einiger Uebung das Quecksilber in demselben Masse aus dem Ablafshahn ausfließen lassen, so dass sich also der Druck gar nicht ändert. Es gelingt auf diese Weise zwei Gase in einfachen übersichtlichen Verhältnissen mit einander zu mischen, und der Apparat empfiehlt sich daher für alle Versuche, in denen es sich darum handelt, zwei Gase für irgend welche Zwecke genau zu mischen (vergl. No. 5, S. 248). Die Verpuffung geschieht bei verminderter Druck. Es empfiehlt sich, vor dem Ablassen des Quecksilbers, auf den offenen Schenkel einen gut schliessenden Kork aufzusetzen, um auch das in dem oberen Theile dieses Schenkels befindliche Luftvolum zu verdünnen. Die Verpuffung erfolgt alsdann ohne allen Stofs. Der Kork muss indessen mit Vorsicht abgenommen werden, damit nicht bei der plötzlichen Herstellung des Gleichgewichts etwas Luft in das Eudiometer geschleudert werde. Man kann deshalb auch zweckmässig in den Kork eine kleine, mit einem Hahne versehene, unten zu einer feinen Spitze ausgezogene Kugelröhre einsetzen, welche mit Quecksilber gefüllt ist. Oeffnet man nach der Explosion den Hahn, so drückt die Atmosphäre das Quecksilber in dünnem Strahle in die Röhre, bis es in beiden Schenkeln sich ins Gleichgewicht gestellt hat.

#### 7. Gleichvolumigkeit des Sauerstoffs und der aus ihm gebildeten Kohlensäure und schwefligen Säure.

Die wichtige Thatsache, dass der Sauerstoff beim Uebergang in Kohlensäure und schweflige Säure sein Volum nicht ändert, pflegte man früher in der Art zu zeigen, dass man den Sauerstoff in einem Kolben über Quecksilber absperzte, Kohle oder Schwefel an einem Drathe durch das Quecksilber hindurch einführte und dieselben mittelst eines Brennglases entzündete.

Der Versuch kann indessen weit einfacher ausgeführt werden, wenn man die Entzündung mittelst des elektrischen Stromes bewerkstelligt, und zwar lässt sich auch hier wieder die vielfach erprobte U-Röhre mit dem Ablafshahn verwerthen. Der Apparat (Fig. 6) gleicht dem Vorlesungseudiometer (Fig. 4), nur ist statt des Hahns eine starke Glaskugel von 10 Cent. Durchmesser angeblasen, auf welcher eine durch eingeschliffenen Stöpsel verschließbare Mündung aufsitzt. Auch braucht die U-Röhre für diesen Zweck nicht ganz so hoch zu sein; eine Höhe von 50 Cent. genügt. Der Glasstöpsel ist doppelt durchbohrt, und in die beiden Durchbohrungen sind zwei starke Kupferdrähte eingekittet, deren obere Enden mit Klemmschrauben zur Aufnahme

der Poldräthe einer Säule versehen sind. Am unteren Ende trägt der eine Kupferdrath einen gewöhnlichen Verbrennungslöffel, der andere,



etwas kürzere einen feinen Platindrath, welcher mit dem Löffel in der Art verbunden ist, daß er, was immer in dem Löffel liege, berührt. Sobald die U-Röhre mit Quecksilber gefüllt ist, wird die Luft durch einen starken Sauerstoffstrom aus der Kugel verdrängt, die Kohle oder der Schwefel auf den Löffel gelegt und der Stöpsel in die Kugel eingedrückt. Bei Anwendung von Schwefel empfiehlt es sich, den kupfernen Löffel durch Ein-tauchen in einen dünnen Gypsbrei gegen den Angriff des Schwefels zu schützen, nur muß man Sorge tragen, daß die metallische Leitung nicht gestört werde. Es bleibt jetzt nur noch übrig das Quecksilber in beiden Schenkeln ih's Niveau zu stellen und das Volum des Sauerstoffs durch einen Kautschukring zu bezeichnen.

Die Kohle oder der Schwefel könnte nunmehr entzündet werden, indem man den feinen Platindrath durch den von 3 bis 4 Zink Kohle-Elementen erzeugten Strom zum Glühen brächte, allein man würde Gefahr laufen, die Kugel durch die mit der lebhaftesten Verbrennung verbundene Ausdehnung des Sauerstoffs zu sprengen, jedenfalls den Stöpsel durch den Druck der in dem offenen Schenkel sich aufstauenden Quecksilbersäule aus der Kugel herauszudrücken. Dem läfst sich indessen leicht vorbeugen, wenn man durch Ablassen des Quecksilbers vor dem Versuche den Druck des Gases auf etwa zwei Drittel Atmosphäre reducirt. Nach der Verbrennung der Kohle oder des Schwefels ist es nur noch nöthig, den Apparat auf die ursprüngliche Temperatur abzukühlen zu lassen und durch Eingießen von Quecksilber auch den anfänglichen Druck wiederherzustellen, um zu constatiren, daß die gebildete Kohlensäure, beziehungsweise schweflige Säure, dasselbe Volum einnimmt, wie der Sauerstoff, aus dem sie gebildet wurden.

#### 8. Oxydation des Ammoniaks.

Jedermann kennt den schönen Versuch, eine glühende Platin-spirale in eine luftesfüllte Flasche zu senken, deren Boden mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit bedeckt ist. Es bilden sich weisse Nebel aus Ammonium-Nitrit und Nitrat bestehend.

Noch viel eindringlicher läfst sich der Versuch in folgender Weise

anstellen. In die Mitte einer etwa 50 bis 60 Centimeter langen Verbrennungsrohre wird eine 4 bis 5 Centimeter lange Schicht platinirten Asbests geschoben. Auf der einen Seite befindet sich eine Rolle von blauem, auf der andern von geröthetem Lackmuspapier. Die letzterer entsprechende Mündung der Röhre steht mit einem kleinen Ballon in Verbindung, welcher Ammoniakflüssigkeit enthält; die entgegengesetzte Mündung mit einer knieförmig gebogenen Entbindungsrohre, welche in einen lusterfüllten Kolben niedergeht. Der platinirte Asbest wird nunmehr durch einen starken Brenner zum Glühen gebracht und mit dem Munde ein langsamer Luftstrom durch das flüssige Ammoniak in die Verbrennungsrohre geblasen. Als bald wird der geröthete Lackmusstreifen gebläut, und das auf der anderen Seite liegende blaue Lackmuspapier geröthet. Gleichzeitig legt sich an der kalten Stelle der Röhre hinter dem glühenden Platin ein breiter weißer Ring von Ammonium-Nitrit und Nitrat an, und der vorgelegte Kolben erfüllt sich in kürzester Frist mit rothen Dämpfen. Läßt man das Gas durch eine Auflösung von Eisenvitriol streichen, der man ein paar Tropfen Schwefelsäure zugesetzt hat, so nimmt die Flüssigkeit schnell eine schwarze Farbe an. Eine mit Stärkekleister versetzte farblose Lösung von Kaliumjodid färbt sich in Berührung mit dem Gase augenblicklich blau, eine blaue Lösung von Indigo-Schwefelsäure in concentrirter Schwefelsäure, die man gelinde erwärmt hat, entfärbt sich nach einigen Augenblicken.

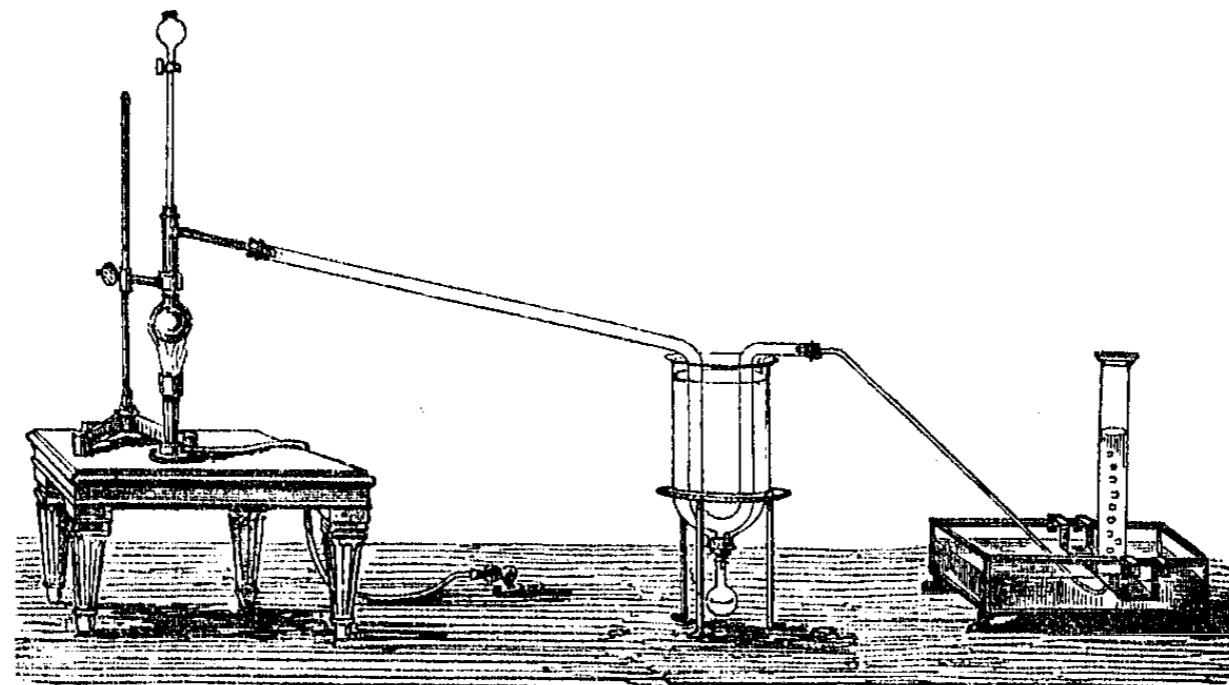
#### 9. Sauerstoffentwicklung aus Salpetersäure und Schwefelsäure.

Ein wichtiger Versuch, in dem sich der Charakter der Salpetersäure spiegelt, ist die Prüfung ihres Verhaltens unter dem Einfluss hoher Temperatur, durch welche sie in niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffs verwandelt wird, während Sauerstoff entweicht. Man pflegt die Erscheinung in der Art zu zeigen, daß man die Dämpfe von Salpetersäure durch eine erhitzte Glasröhre strömen läßt, deren vorderer V-förmig gebogener Theil kalt gehalten wird, um die gebildeten rothen Dämpfe nebst unzersetzter Salpetersäure zu verdichten, während der Sauerstoff aus einem an der Röhre befestigten Entwickelungsrohre entweicht und über Wasser aufgesammelt wird. Diese Form des Versuches ist, weil die Röhren gar zu leicht springen, immer mislich.

Ungleich leichter und sicherer läßt sich diese Erscheinung in einem kleinen, grobgepulverten, Bimstein enthaltenden Platinkolben, dessen Hals mit einer Abzugsröhre versehen ist, zur Anschauung bringen (Fig. 7). In diesen Hals ist mittelst Gyps eine gläserne, nicht ganz bis auf den Boden reichende Tropfröhre eingekittet, deren Kugel durch einen Hahn abgeschlossen werden kann. Korke oder Kautschukpfropfen müssen natürlich bei diesem Versuche vollständig vermieden werden, da sie von der Salpetersäure augenblicklich zerstört werden. Die

Abzugsröhre des Kolbens ist mit einer U-Röhre in Verbindung, welche, mit Ausnahme der an dem Buge angeblasenen Spitze, von kaltem Wasser umgeben ist. An dem anderen Ende der U-Röhre ist ein

Fig. 7.



Entbindungsrohr befestigt, welches in eine Wasserwanne mündet. Unter dem Platinkolben steht ein kräftiger Gasbrenner. Wenn das Platin hellrothglühend geworden ist, läfst man Salpetersäurehydrat, erhalten durch Destillation von gleichen Gewichtstheilen Salpeter und Schwefelsäurehydrat — und damit sie das Platin nicht angreife, begreiflich vollkommen chlorwasserstoffsäurefrei — tropfenweise aus der Kugel in den Kolben fließen; alsbald entwickeln sich rothe Dämpfe, welche zu einer braunen, aus der Spitze in ein Sammelkölbchen niederrinnenden Flüssigkeit verdichtet werden. Gleichzeitig treten aus dem Entbindungsrohr farblose Gasblasen aus, welche man über Wasser auffängt und ohne Schwierigkeit als Sauerstoff erkennt.

Dasselbe Sammelkölbchen, welches zur Zersetzung der Salpetersäure dient, läfst sich auch mit Vortheil gebrauchen, um die Spaltung der Schwefelsäure durch die Wärme in schweflige Säure und Sauerstoff zu zeigen. Bekanntlich hat Hr. Deville die Verwerthung dieser Zersetzung der Schwefelsäure für die Darstellung des Sauerstoffs im Großen vorgeschlagen.

#### 10. Flammenversuche.

Das sogenannte Straminpapier (*papier canvas*), welches von unsägen Damen zu so mannigfaltigen eleganten Arbeiten verwendet wird, läfst sich auch für manche Versuche mit Nutzen verwerthen. Legt man

ein Stück dieses Papiers auf die zum Schutz mit einem dünnen Kupferblech umwundene Mündung des Glasschornsteins eines Argand-Gasbrenners, von dem die Luft unten möglichst abgeschlossen ist, so strömt das Gas durch die Stichlöcher des Papiers, wie durch die Maschen eines Drathgewebes, und lässt sich über dem Papier entzünden. Gleichzeitig fängt aber auch das Papier an zu brennen und ist in kürzester Frist bis auf eine kreisrunde weisse Scheibe, die sich im Innern der Flamme befindet, vollkommen verzehrt. Will man die Structur der Flamme noch auffallender demonstrieren, so gießt man auf den mittleren Theil des Straminpapiers etwas Schießpulver und legt darauf ein halbes Dutzend Streichhölzer, deren Zündmasse das Pulver berührt. Wenn man das Gas einige Augenblicke ausströmen lässt, so kann es von oben herab entzündet werden, ohne dass sich die Entzündung dem Pulver oder den Streichhölzern mittheilt. Auch jetzt brennt wieder das Papier und die Stiele der Streichhölzer bis an den Rand der Flamme ab, und erst, wenn man das Gas abdreht, so dass die Verbrennungslinie der Flamme allmälig mit den brennbaren Stoffen zusammenfällt, entzünden sich diese Stoffe. Mit einiger Uebung gelingt es sogar, die Streichhölzerköpfe noch nachträglich, wenn sich der Flammenmantel um das Schießpulver bereits gebildet hat, durch die Umsäumung der Flamme hindurch mit dem Pulver in Berührung zu bringen.

Befestigt man auf dem Straminpapier einen gewöhnlichen weissen Carton, in der Art, dass seine Ebene rechtwinklig zu der des Straminpapiers steht, so erhält man, wenn das durch die Oeffnungen des Straminpapiers strömende Gas entzündet wird, nunmehr in dem unversehrt bleibenden Theile des Cartons einen verticalen Durchschnitt der Flamme, gerade so, wie uns die unverbrannte Scheibe des Straminpapiers den horizontalen Schnitt der Flamme zeigt.

Um einige dieser Erscheinungen zu beobachten, bedarf es nicht einmal eines Brenners mit einem Glasschornstein. Man braucht nur einen Bunsen'schen Brenner mit Straminpapier zu bedecken und das durchströmende Gas zu entzünden. Der Effect des Versuches lässt sich auch hier noch erhöhen wenn man ein Streichholz in der Weise durch das Straminpapier steckt, dass der Kopf etwa 1 Centim. über dem Straminpapier hervorragt.

Um die Reduktionskraft des inneren Theiles der gewöhnlichen Bunsen'schen Flamme zu zeigen, bringt man eine Spirale von Kupferdraht, welche man mit einer Zange führt, in der Flamme zum Glühen. Wird die Kupferspirale aus der Flamme herausgehoben, so dass sie im glühenden Zustande mit der Luft in Berührung kommt, so wird sie geschwärzt, indem sich ihre Oberfläche mit Kupferoxyd überzieht. Senkt man dagegen die glühende Spirale, so dass sie sich in dem in der Brennerröhre aufsteigenden Gasstrom abkühlt, so zeigt sie sich beim raschen Herausnehmen vollkommen metallglänzend.

Noch mag hier flüchtig eines Versuches gedacht werden, der mir, was die Natur der Flamme anlangt, besonders lehrreich erscheint. In der Oeffnung eines Argand-Gasbrenners sitzt ein Metallrohr, welches unten durch einen Kork verschlossen ist. Ueber dem Argandbrenner ist ein Glasschornstein so befestigt, daß unten keine Luft zu dem Gase treten kann. Entzündet man das aus dem Argandbrenner ausströmende Gas, so steigt die Flamme wegen Mangels an Luft rasch an die Mündung des Glasschornsteins, wo sie unter ziemlich starker Lichtentwicklung ruhig fortbrennt. Nunmehr wird der in der unteren Mündung der Metallröhre sitzende Kork entfernt. Als bald tritt Luft in den gaserfüllten Cylinder, und die erste Wirkung ist, daß sich momentan eine hohe leuchtende Flamme über dem Glasschornstein erhebt. Aber schnell hat sich der Luftstrom mit dem Gase gemischt, und die Flamme brennt wieder wie zuvor, nur hat sie ihre Leuchtkraft fast vollkommen eingebüßt. Führt man nunmehr einen brennenden Wachsfaden durch die untere Mündung der Röhre in den Glascylinder, so entzündet sich das Gas an der Stelle wo der Luftstrom eintritt, und es entsteht an der oberen Mündung der Röhre eine zweite, lichtlose Flamme, in welcher die Brennbedingungen der gewöhnlichen Flamme gerade umgekehrt sind, insofern die Luftzufuhr von Innen, die Gaszufuhr von Außen stattfindet.

Um die Erscheinung auf grösere Entfernungen sichtbar zu machen, setzt man zweckmäßig auf die obere Mündung der Röhre einen kochsalzgetränkten Gaskohlering. Beide Flammen zeigen alsdann nach einigen Augenblicken die wohlbekannte gelbe Färbung.

Man kann auch durch die untere Mündung der Röhre, wenn die innere Flamme auf Kosten des aufsteigenden Luftstromes bereits brennt, mittelst einer Glasküvette einen langsamen Sauerstoffstrom einführen; augenblicklich gestaltet sich an der Mündung der Röhre eine Flamme, welche, obwohl klein, gleichwohl weithin sichtbar ist, und die Verbrennung des Sauerstoffs im Leuchtgase in einfachster Form darstellt.

#### 11. Vorlesungsthermoskop.

Ich bediene mich in meinen Vorlesungen seit vielen Jahren zur Demonstration mässiger Wärmewirkungen eines Verfahrens, das so einfach ist, daß es ohne Zweifel auch von Andern bereits vielfach angewendet worden sein dürfte. Ich habe es gleichwohl nirgends beschrieben gefunden. Es besteht darin, etwas Aether in eine Glasküvette zu gießen und die Küvette in ein Gefäß zu stellen, in welchem durch irgend welche chemische Arbeit Wärme entwickelt wird. Der Aether geräth ins Sieden und sein Dampf läßt sich entzünden und brennt mit weithin sichtbarer Flamme. Damit der Aether regelmäßig kochte, ist es zweckmäßig eine Metallspirale in die Röhre zu werfen.

Schichtet man in einem Becherglase concentrirte Schwefelsäure und Wasser und mischt alsdann die beiden Flüssigkeiten mittelst der

Aetherröhre, so schlägt, wenn man mit einigermaassen erheblichen Mengen arbeitet, eine Flamme von halber Meterhöhe aus der Röhre empor.

In letzter Zeit habe ich mich mehrfach dieses Verfahrens bedient, um das Freiwerden von Wärme bei dem Erstarren einer übersättigten Lösung von Natrium-Acetat zu constatiren. Hr. R. Böttger hat, wenn ich nicht irre auf der Frankfurter Naturforscher-Versammlung, gezeigt, dass sich dieses Salz ganz besonders eignet, um die Bildung übersättigter Lösungen im Versuche zur Anschauung zu bringen, auch bereits auf die kräftige Wärmeentwicklung aufmerksam gemacht, welche das Erstarren des Salzes begleitet. Man hat in der That nur das reine, im Handel vorkommende krystallisierte Salz in seinem Krystallwasser (3 Mol.) zu schmelzen und es vorsichtig erkalten zu lassen, um durch Einwerfen eines Krystalles die Masse alsbald zum Erstarren zu bringen. Wenn man den Versuch etwas im Großen anstellt, also mit etwa 1 Kilogr. Natrium-Acetat arbeitet, so erhält man eine prächtige Aetherflamme. Man taucht, nachdem der in Leinwand gehüllte Baumwollenpropf aus dem Halse der Flasche herausgezogen worden ist, zunächst das vollkommen gereinigte Aetherrohr in die Flüssigkeit, welche ihren Zustand nicht änderte; eine Gasflamme, welche der Mündung der Aetherröhre genähert wird, bewirkt keine Entzündung. Nun wird die Aetherröhre herausgehoben, in grob gepulvertes Natrium-Acetat eingedrückt und mit den anhängenden Krystallen von Neuem in die übersättigte Flüssigkeit rasch eingetaucht, damit die schnell sich bildende Krystallmasse das Eindringen der Röhre bis auf den Boden nicht hindere. Schon nach einigen Augenblicken fängt der Aether an zu sieden, und sein Dampf lässt sich nunmehr an der Mündung zu einer lang gestreckten Flamme entzünden. Noch auffallender gestaltet sich der Versuch, wenn man statt des Glasrohrs eine gut leitende Silberröhre anwendet, welche sich schnell bis zur Mündung erwärmt. Ich bediene mich in der Regel der Silberröhre, in der organische Chlor- und Jodverbindungen behufs der Analyse mit Kalk geglüht werden.

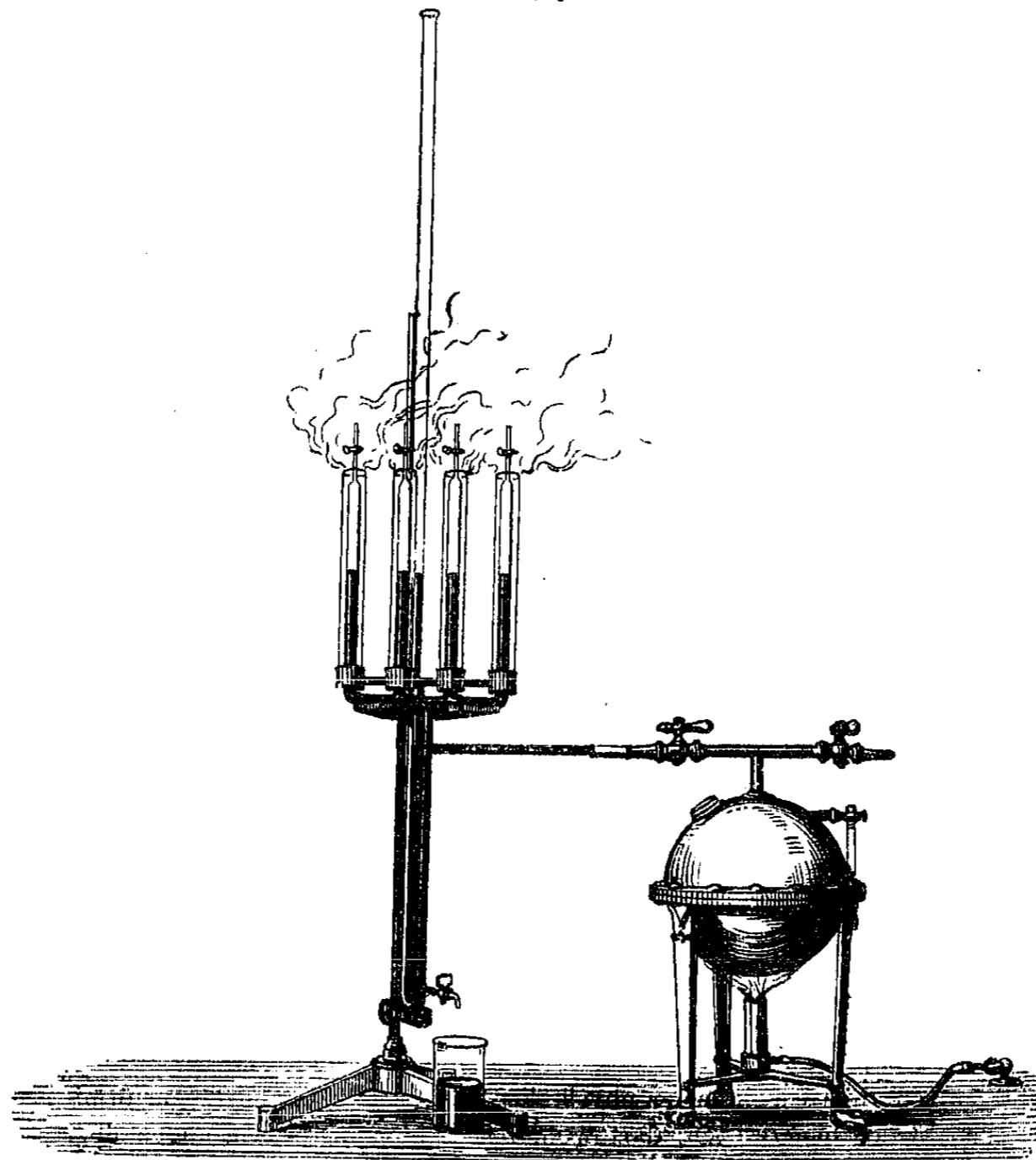
#### 12. Vergleichung des Volums verschiedener Gase unter denselben Veränderungen der Temperatur und des Druckes.

Kenntnis der einfachen physikalischen Gesetze, welche die gasförmigen Körper beherrschen, darf wohl bei Jedem, der Vorlesungen über Chemie hört, vorausgesetzt werden. Bei der grossen Wichtigkeit, welche das gleichartige Verhalten der einfachen und zusammengesetzten Gase unter dem Einflusse von Temperatur und Druckveränderungen für die Entwicklung der gegenwärtigen Molecularauffassungen besitzt, ist es gleichwohl ratsam, die Thatsache dem Lernenden nochmals in einem einfachen Versuche vor Augen zu führen.

Ein nicht allzu complicirter Apparat (Fig. 8) gestattet die Anstellung eines solchen Versuches.

Auf einem geeigneten Stativ ist ein U-Rohr von Glas mit Schenkeln von sehr ungleicher Länge befestigt. Der lange Schenkel ist oben offen und erweitert sich zu einer trichterförmigen Mündung;

Fig. 8.



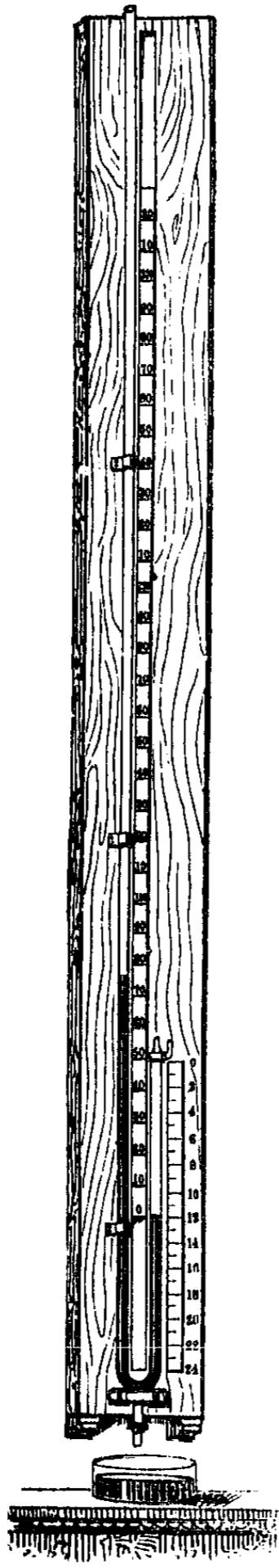
der kurze Schenkel trägt einen horizontalen Glasarm und aus diesem steigen vier verticale Zweigröhren auf, deren obere Enden durch Glasstopfen geschlossen sind; diese vier Glasröhren sind außerdem mit oben offenen, unten in federnden Metallhülsen einsitzenden Glascylin-

dern umgeben; diese Metallhülsen communiciren mit einer horizontalen Metallröhre, die ihrerseits wieder mit einem kleinen Dampfkessel in Verbindung steht. Ferner befindet sich an dem unteren Theile des Apparates noch ein Glashahn, welcher Füllung sowohl als Entleerung desselben wesentlich erleichtert. Der ganze Apparat ist mit Quecksilber gefüllt. Um die Gase, welche verglichen werden sollen — ich nehme in der Regel Wasserstoff und Sauerstoff als Repräsentanten einfacher, Chlorwasserstoff und Ammoniak als Repräsentanten zusammengesetzter Gase — in die für sie bestimmten Röhren einzubringen, werden die Spitzen der letzteren mit den betreffenden Gasentwicklungsapparaten durch Kautschukschlüsse in Verbindung gesetzt, und nach dem Oeffnen der Hähne das Quecksilber aus dem am unteren Theile des Apparates angebrachten Glashahn abgelassen. Durch geeignete Handhabung der Hähne gelingt es, die vier Röhren etwa zur Hälfte mit gleichen Mengen der zu untersuchenden Gase zu füllen, deren Volum wir durch Kautschukringe bezeichnen können. Wird jetzt der Dampf siedenden Wassers durch die vier Glasröhren umgebenden Glaseylinder geleitet, so beobachten wir, dass sich die vier Gase genau in demselben Masse ausdehnen und, sobald man den Apparat erkalten lässt, auch wieder zusammenziehen.

Wenn man sich erinnert, dass das jeweilige Volum eines Gases das Ergebniss der Wechselwirkung der Wärmekraft und des von Außen geübten mechanischen Druckes ist, welche sich mit einander ins Gleichgewicht gesetzt haben, so folgt schon aus der Gleichheit der Volumveränderung sämmtlicher Gase bei demselben Temperaturwechsel, dass dieselbe Veränderung des Druckes das Volum aller Gase in gleicher Weise beeinflussen müsse. Dass dem in der That so sei, lässt sich mit Hülfe des beschriebenen Apparates ohne Schwierigkeit veranschaulichen. Der auf unseren vier Gasen, dem Wasserstoff und Sauerstoff, sowie dem Chlorwasserstoff und Ammoniak, lastende Druck ist, da das Quecksilber in den vier Zweigröhren und dem langen Schenkel im Niveau steht, das Gewicht der auf dem Quecksilberspiegel in der offenen Röhre ruhenden Luftsäule. Wird jetzt noch mehr Quecksilber in die lange Röhre gegossen, so übt die sich aufstauende Säule auf die in den Zweigröhren enthaltenen Gasvolumen denselben vermehrten Druck aus, und wir ersehen aus dem gleichmässigen Steigen des Metalles in diesen Röhren, dass die vier Gase dieselbe Volumverminderung erleiden. Lässt man andererseits das Quecksilber aus dem unteren Hahne abfließen, so zeigt es sich, dass die Gase unter dem für alle gleichmässig vermindernden Druck zu ihrem ursprünglichen Volume und wenn noch mehr Quecksilber abgelassen worden war, auch noch darüber hinaus genau in derselben Weise ausgedehnt werden.

Die an den vier Zweigröhren angebrachten Hähne dienen nicht nur zur bequemen Füllung der Röhren mit den betreffenden Gasen,

Fig. 9.



sondern erlauben auch am Schlusse des Versuchs den experimentalen Nachweis, daß die vier untersuchten Gase wirklich verschieden, im vorliegenden Falle Wasserstoff, Sauerstoff, Chlorwasserstoff und Ammoniak gewesen sind.

### 13. Compression der Gase durch Quecksilberdruck.

Angesichts der mit jedem Tage mehr und mehr anschwellenden Fluth von Thatsachen, welche in chemischen Vorlesungen zu bewältigen sind, dürften nur wenige Docenten geneigt sein, physikalische Erscheinungen mit in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. Wenn man jedoch dem Prinzip huldigt, die chemischen Vorstellungen sich möglichst an gasförmigen Körpern entwickeln zu lassen — da nur im gasförmigen Zustande die verschiedenen Formen der Materie auf ein einheitliches Maß zurückgeführt werden können — fühlt man sich gleichwohl mitunter versucht, die Erinnerung an die physikalischen Eigenschaften der Gase durch einige Versuche bei den Zuhörern aufzufrischen.

So gebe ich nicht gern ohne eine experimentale Demonstration an dem Mariottischen Gesetze vorbei, zumal sich dieselbe an einen Versuch anknüpfen läßt, der vom rein chemischen Gesichtspunkt aus betrachtet, ein hohes Interesse bietet. Der Apparat, dessen ich mich bediene, unterscheidet sich von dem gewöhnlichen nur durch Anbringung geeigneter Glashähne und einer verschiebbaren Scala, welche indessen das Experimentiren wesentlich erleichtern. Eine etwa 15 Millim. weite starke Glasröhre (Fig. 9) ist Uförmig in der Weise gebogen, daß der kürzere Schenkel etwa 1 Meter, der längere 4 bis 5 Meter hoch ist. Der längere Schenkel ist oben offen, eine geringe trichterförmige Erweiterung erleichtert das Ergießen des Quecksilbers; der kurze Schenkel ist durch einen Glashahn geschlossen, von ähnlicher Construction wie derjenige, welcher an dem Vorlesungseudiometer angebracht ist (vergl. Fig. 5 S. 250). Ein zweiter Glashahn zum

Ablassen des Quecksilbers ist am Buge angeschmolzen. Die Röhre ist auf einem starken Brette befestigt, welches durch auf der unteren Seite angebrachte Streben am Werfen verhindert ist. Der Inhalt des kurzen Schenkels ist durch eine auf dem Brett aufgetragene Scala in 24 gleiche Theile getheilt. Eine zweite, zwischen beiden Schenkeln in einem Falze bewegliche längere Scala erlaubt, den Stand der Quecksilberdrucksäule in dem längeren Schenkel direct abzulesen. Um den Apparat zu füllen, wird zunächst der Hahn am oberen Ende des kleinen Schenkels geöffnet und durch den längeren Schenkel Quecksilber eingegossen, bis die kürzere Röhre vollkommen gefüllt ist. Alsdann wird der Hahn geschlossen und ein Strom des zu untersuchenden Gases durch den Hahn geleitet, bis man sicher sein kann, dass seine Durchbohrung keine Luft mehr enthält. Nunmehr wird durch eine volle Umdrehung des Hahns der Gasstrom in den kurzen Schenkel geführt; indem man gleichzeitig den Hahn am Bug der Röhre in geeigneter Weise öffnet und Quecksilber ausfliessen lässt, füllt sich die Röhre bis zum Nullpunkt der festen Scala, worauf der Hahn geschlossen wird. Sobald sich das Quecksilber in beiden Schenkeln ins Niveau gestellt hat, fängt man an, langsam in einem feinen Strahl Quecksilber in den langen Schenkel einzugießen, indem man die bewegliche Scala in der Art aufwärts schiebt, dass ihr Nullpunkt stets mit dem Niveau des Quecksilbers in dem kurzen Schenkel gleichsteht, und man also in jedem Augenblick die wahre Drucksäule, welche auf dem an der festen Scala beobachteten Gasvolum lastet, ohne irgend welche Reduction ablesen kann. Auf diese Weise lässt sich das Mariotte'sche Gesetz leicht bis zu 4 Atmosphären constatiren.

In dem Hörsaal des Berliner Laboratoriums ist der Apparat an der südlichen Wand befestigt, so dass die Mündung des langen Schenkels von der östlichen Loggia im oberen Geschosse zugänglich ist, eine Disposition, welche die Handhabung des Apparates wesentlich erleichtert.

Indem man das Quecksilber aus dem Hahn am Bug wieder ausfliessen lässt, kann man das Mariotte'sche Gesetz nochmals und nunmehr im entgegengesetzten Sinne prüfen.

Besonders instructiv gestaltet sich der Versuch, wenn man mit nicht permanenten Gasen operirt. Schweflige Säure eignet sich am besten für diesen Zweck. Bis zu 2 Atmosphären, d. h. 1 Atmosphäre Quecksilber, gehorcht das schweflige Säuregas genau dem Mariotte'schen Gesetze, allein bei nur wenig mehr erhöhtem Druck erfolgt schon eine gesteigerte Contraction, und bald sieht man die tropfbarflüssig gewordene Säure an den Glaswänden der Röhre niederrinnen, um sich auf dem Quecksilber in Gestalt einer durchsichtigen Flüssigkeit anzusammeln. Bei  $3\frac{1}{2}$  Atmosphären ist alles Gas verschwunden, und zwischen Quecksilber und Hahn hat sich ein kleines Volum flüssiger schwefliger

Säure angesammelt. Interessant ist es zumal, die flüssig gewordene Säure bei der Abnahme des Drucks zu beobachten. Wenn der Druck bis etwa auf  $2\frac{1}{2}$  Atmosphären gesunken ist, geräth die Flüssigkeit in ein lebhaftes Aufsieden, welches fortduert, bis die ganze Menge derselben wieder Gasform angenommen hat.

Ich war Anfangs zweifelhaft, ob die Glashähne, obwohl sie von Hrn. C. F. Geisler angefertigt sind, einem Ueberdruck von 3 Atmosphären widerstehen würden. Der Versuch hat gezeigt, dass sie diesem Druck vollständig gewachsen sind. Man muss indessen bei Anfertigung Sorge tragen lassen, dass die Hähne möglichst wenig conisch eingeschliffen werden. Auch ist es zu empfehlen, die Hähne nicht allzulange dem großen Druck auszusetzen, da durch den continuirlichen seitlichen Schub — denn etwas conisch müssen sie immer sein — der Stöpsel leicht ein wenig gelüpft werden könnte. Endlich muss man es nicht unterlassen, die Hähne von Zeit zu Zeit mit Salpetersäure auszukochen, um das in dem Schmiermittel allmälig incorporirte Quecksilber zu entfernen. Die Hähne meines Apparates, welche durch längeres Stehen und mehrfachen Gebrauch undicht geworden waren, sind durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure und neues Befetten schnell wieder volkommen hergestellt worden.

#### 14. Liquide schweflige Säure.

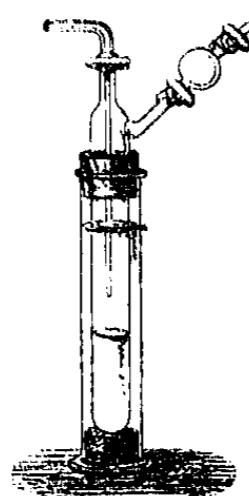
Hr. Wöhler, dem Alle, die Experimentalvorlesungen über Chemie zu halten haben, für Mittheilung reizender Vorlesungsversuche zu lebhaftem Danke verpflichtet sind, hat vor einiger Zeit\*) einen sehr zweckmässigen Apparat zur Aufbewahrung von flüssiger schwefliger Säure beschrieben, der in keinem Laboratorium mehr fehlen dürfte. Derselbe besteht bekanntlich in einem cylindrischen Glasgefäß, aus dessen abgerundeten Enden sich aufwärts gebogene Röhren abzweigen, welche oben mit Glashähnen geschlossen sind; für die meisten Versuche lässt dieser Apparat nichts zu wünschen übrig. Eine kleine Schwierigkeit bietet die Vorrichtung indessen, wenn man die flüssige schweflige Säure in einem Strahl in Wasser übergießen will, um dasselbe in Eis zu verwandeln. Bei etwas eiligem Handhaben des Apparates wird fast immer der ganze flüssige Inhalt aus dem Gefäße heraus getrieben, wodurch, zumal wenn der Apparat in einigermassen beträchtlichen Dimensionen hergestellt ist, ein nicht unerheblicher Verlust erwächst.

In einem Apparate, der kürzlich von Hrn. C. F. Geisler mit bekannter Geschicklichkeit für mich angefertigt worden ist, hat man diesen Uebelstand durch Anblasen eines kleinen Seitengefäßes zu begrenzen gesucht, in welches jedesmal vor dem Versuche die für den-

\*) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. CXXXVII. 371.

selben nöthwendige Menge schwefliger Säure aus dem Hauptreservoir abgelassen wird.

Fig. 10.



Ein cylindrisches Gefäß von 15 Cent. Höhe und 5 Cent. Durchmesser (Fig. 10) verjüngt sich an dem oberen Ende zu einer engen Mündung, in welche eine starke Gasentwicklungsrohre eingeschmolzen ist. Diese Röhre, welche etwa bis zur halben Höhe in das cylindrische Gefäß hineinragt, ist unten offen; das obere aus dem Cylinder hervorragende Ende ist mit einem guten Glashahn verschlossen und über dem Hahne rechtwinklig umgebogen. In der oberen Wölbung des Cylinders ist seitlich noch eine zweite Röhre eingeschmolzen, die sich in geringer Entfernung von dem Gefäße zu einer starken Glaskugel von 5 Cent. Durchmesser erweitert. Zwischen dem Cylindergefäß und der Glaskugel ist ein zweiter Glashahn angebracht, ein dritter Glashahn endlich schließt die Röhre, durch welche die Glaskugel mit der Atmosphäre communicirt.

Beim Füllen wird der Apparat wie gewöhnlich in eine Kältemischung von Salz und Eis gestellt; die Verdichtung ist so vollständig, daß nachdem die Luft aus dem Gefäße ausgetrieben ist, selbst bei rascher Entwicklung kaum mehr schweflige Säure entweicht. Als man beim Füllen den äußeren Hahn fünf Minuten schloß, wurde das Quecksilber in der Verschlingung der Sicherheitsröhre des Entwicklungsapparates um kaum mehr als ein paar Millimeter gehoben. Wenn der gefüllte Apparat nicht gebraucht wird, so steht er mit einem Korke befestigt, in einem Wasser enthaltenden Glascylinder, dessen Boden mit einem Ppropfen von Werg oder Baumwolle bedeckt ist.

Will man etwas schweflige Säure aus dem Apparate ablassen, so öffnet man momentan die Hähne auf beiden Seiten der Kugel, um die Luft durch schweflige Säure zu verdrängen, schließt alsdann den oberen Hahn und läßt, indem man den Apparat umdreht, etwas schweflige Säure durch ihren eigenen Druck aus dem Cylinder in die Kugel treiben, alsdann schließt man den Hahn zwischen beiden Gefäßen und bringt den Apparat in seine ursprüngliche Stellung zurück. Nun wird der Druck in der Kugel von Neuem durch Öffnen des äußeren Hahns etwas vermindert, und der Zwischenhahn, während der Apparat wiederum umgedreht ist, nochmals geöffnet, um eine neue Quantität flüssiger schwefliger Säure in die Kugel treten zu lassen. Indem man dieses Spiel mehrfach wiederholt, gelingt es leicht, die für einen Versuch nöthige Menge von Säure in der Kugel anzusammeln. Man hat nunmehr bei dem Versuche nur den Apparat von Neuem umzudrehen und den äußeren Kugelhahn zu öffnen,

um die ganze in der Kugel angesammelte Flüssigkeit auszutreiben, während der Inhalt des Hauptreservoirs unberührt bleibt.

Dass auch für diesen Apparat die Hähne, um dem seitlichen Schub zu begegnen, möglichst wenig conisch geschliffen sein müssen, versteht sich von selbst.

#### 15. Quecksilberblasen auf Wasser schwimmend.

Wenn man in einem chemischen Hörsaal beträchtlichen Wasserdruck zur Verfügung hat, so wird man es nicht unterlassen, einen hübschen Versuch anzustellen, der, gerade weil dieser Druck in den meisten Fällen fehlt, nur wenig bekannt geworden zu sein scheint.

Stellt man unter einen gewöhnlichen Wasserhahn, dessen Mündung im Lichten einen Durchmesser von 10—12 Millimeter hat, eine große Porzellanschale, deren Boden mit 15—bis 20 Kilogramm Quecksilber bedeckt ist, und lässt nun durch plötzliches Öffnen des Hahnes einen kräftigen Wasserstrahl aus einer Höhe von etwa 8—10 Centimeter auf die Quecksilberfläche niederbrausen, so beobachtet man beim Abdrehen des Wassers, dass auf der zur Ruhe gekommenen Wasserfläche Quecksilberkugeln schwimmen, deren Durchmesser in der Regel ungefähr ein Centimeter beträgt. Unter gewissen Verhältnissen bilden sich indessen Kugeln von 2 und selbst 3 Centimeter Durchmesser. Die Quecksilberblasen sind in der Regel sehr ephemeral; mitunter halten sie sich indessen Minuten lang; es gelingt in der That nicht all zu schwer, die kleineren in Schöpfgefäße überzufüllen, und es ist alsdann nach dem Platzen der Blasen interessant zu beobachten, eine wie kleine Menge des Metalls bei der Bildung der Kugeln betheiligt war.

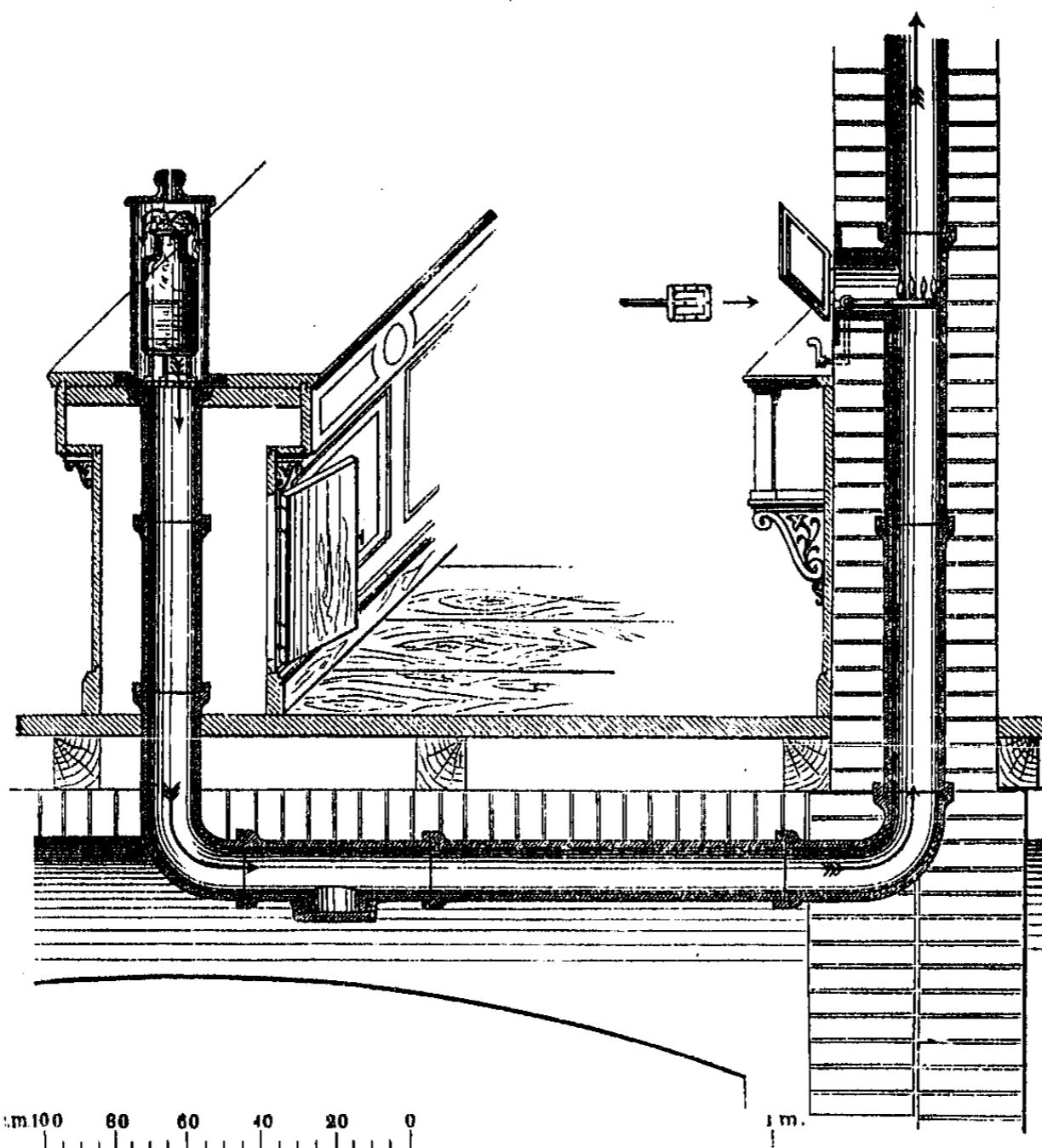
Der Verfasser sah diesen Versuch zum ersten Male vor etwa 20 Jahren in dem Hörsaal des Royal College of Chemistry in London, wo ihn Professor Melsens aus Brüssel bei einem Besuche anstellte. Der dort zur Verfügung stehende Wasserdruck beträgt beiläufig 10 bis 12 Meter. Die Berliner Wasserleitung hat einen Druck von etwa 20 bis 25 Meter in ihrem Röhrensystem. Die Erscheinung lässt sich daher auch in dem Hörsaal des neuen Instituts besonders schön zur Anschauung bringen. Man muss aber, da bei der großen Gewalt, mit welcher das Wasser auf das Quecksilber niederstürzt, leicht etwas Metall verspritzt wird, zum Aufsammeln dieses letzteren der Porzellanschale noch eine etwas grössere Wanne untersetzen.

#### 16. Locale Ventilation für Vorlesungsversuche.

Erst in neuester Zeit haben die Chemiker angefangen, für den Abzug irritirender Gase, die sich bei Vorlesungsversuchen entwickeln, in hinreichendem Umfange Sorge zu tragen. Auf dem Continente zumal hat man sich in den meisten Fällen mit ventilirten Abdampfniischen begnügt, welche in die hinter dem Experimentirtische hin-

laufende Wand eingefügt sind. Nur selten sind die so bequemen niederwärts gehenden Züge zur Anwendung gekommen, deren man sich in England schon seit geraumer Zeit bedient. Die merkwürdig-

Fig. 11.



sten Einrichtungen dieser Art sind unstreitig diejenigen, welche Dr. Boswell Reid schon vor etwa 25 Jahren in seinem in dem Erdgeschosse des Westminster-Palastes gelegenen Laboratorium getroffen hat. Die in allen Arbeitstischen angebrachten abwärts gerichteten Züge standen mit dem grossen, die Lüftung des Parlamentsgebäudes besorgenden Ventilationsturm in Verbindung, und es war interessant, Gase und Dämpfe selbst aus großer Höhe und weiter Entfernung in

die geöffneten Luken einströmen und unter der Tischplatte verschwinden zu sehen.

Nach dem dort befolgten Principe sind nun auch *mutatis mutandis* die Abzüge construirt, welche die locale Ventilation auf dem Experimentirtische des grossen Hörsaales in dem neuen Berliner Laboratorium bewerkstelligen. Da die fragliche Einrichtung ganz besonders glücklich ausgefallen ist und die Züge bei sehr beschränkten Dimensionen allen Anforderungen genügen, so will ich hier kurz die Maafse mittheilen, welche bei Ausführung derselben eingehalten worden sind, indem ich mir denke, daß Mauchem, der ähnliche Einrichtungen beabsichtigt, mit dieser Angabe gedient sein wird.

Eine im Lichten 15 Centimeter weite Röhre von glasirtem Thon ist vertical in den Experimentirtisch eingelassen und setzt sich in horizontaler Richtung unter dem Fußboden nach der hinter dem Experimentirtisch hinziehenden Wand fort, in der sie von Neuem vertical aufsteigt, um in einer Höhe von 15 Metern in die Atmosphäre zu münden (Fig. 11). In diesem Zugrohre befindet sich in einer Höhe von 1,2 Meter über dem Fußboden ein starker Rostbrenner, welcher durch eine Seitenöffnung von dem Hörsaale aus angezündet werden kann. Wenn diese Seitenöffnung durch eine aufgeschliffene Eisenthür verschraubt ist, so muß der ganze die Flamme speisende Luftstrom durch die Mündung der Röhre in dem Experimentirtisch eintreten. An dieser Mündung erweitert sich die Röhre bis zu einer 20 Centimeter weiten Oeffnung; der obere Rand derselben ist abgeschliffen und seitlich mit einem Falze versehen, in den eine durchlöcherte Schieferscheibe einpäst. Auf dem abgeschliffenen Thonrande liegt ein dicker Kautschukring, auf welchen der zu ventilirende Glascylinder aufgesetzt wird. Dieser Cylinder hat einen Durchmesser von 22 Centimeter und eine Höhe von 50 Centimeter, er ist oben und unten mit einem abgeschliffenen breiten Rande versehen, so daß er luftdicht auf dem Kautschukringe aufsitzt und oben luftdicht mittelst eines Glasdeckels verschlossen werden kann, dessen Knopf durchbohrt ist. In dem unter dem Fußboden hinlaufenden Theile der Röhre ist schliefslich eine vom Kellergeschofs zugängliche verschließbare Oeffnung angebracht, durch welche der Abzug nöthigen Falles gereinigt werden kann. Wenn die Vorrichtung nicht gebraucht wird, so ist die Mündung in dem Experimentirtische durch eine in die Tischplatte eingelassene Holzscheibe verschlossen. Die ganze Disposition ist übrigens durch einen Blick auf die oben gegebene Zeichnung, die ich der Güte des Hrn. Baumeisters Cornelius verdanke, leicht ersichtlich.

Was die Benutzung des Apparates anlangt, so braucht kaum noch ein Wort hinzugefügt werden. Ich will nur bemerken, daß die Phosphorsäuredämpfe, welche sich bei der Verbrennung des Phosphors selbst in der größten Flasche entwickeln, vollkommen eingesogen

werden. Ebenso verschwindet das Gemenge von Salzsäure und fein zertheilter Kohle, welches bei dem Verbrennen von Terpentinöl in Chlorgas oder beim Abbrennen eines Gemenges von Aethylen und Chlor auftritt und — wenn man den Versuch in einigermassen grossem Maassstabe anstellt — die Luft des Hörsaals unerträglich machen würde, in dem Ventilations-Cylinder vollkommen. Es ist in den meisten Fällen nicht einmal nöthig, die durchbohrte Deckplatte auf den Cylinder aufzulegen; sie dient vorzugsweise, wenn man ein auf dem Experimentirtische entwickeltes Gas durch eine Röhre abführen will.

Soweit diese fragmentarische Mittheilung über einige Vorlesungsversuche, welche mich im Laufe der letzten Jahre mehrfach beschäftigt haben; ich hätte nun, um mich von der Gesellschaft zu verabschieden, eigentlich nichts Anderes mehr zu thun, als der großen Verdienste zu gedenken, welche sich die HH. Herbert Mac-Leod, Otto Ols hausen, Gustav Krämer und Adolf Bannow, in letzter Zeit Assistenten am Berliner Universitäts-Laboratorium, um die Ausbildung der gedachten Versuche erworben haben. Allein ich möchte gleichwohl nicht abbrechen, ohne schliefslich noch einen Vorschlag gemacht zu haben, der vielleicht bei der Gesellschaft Anklang findet.

Zu keiner Zeit ist an dem Ausbau unserer Wissenschaft mit demselben Eifer gearbeitet worden, als in der Gegenwart, zu keiner Zeit hat man mehr darnach gestrebt, die Errungenschaften der Chemie in mannigfaltigster Weise einem mehr und mehr sich erweiternden Kreise von Lernenden zugänglich zu machen. In allen unseren Laboratorien, in zahllosen Schulen sind begabte und begeisterte Lehrer mit der Ausbildung des chemischen Unterrichts beschäftigt, emsig bemüht, die Lehrmittel zu vereinfachen, zu verbessern, zu vermehren. Es dürfte schwer sein, den Aufwand von Zeit und Kraft, der im Interesse dieser Aufgabe angestrengt wird, aber auch die Summe werthvoller Erfahrungen zu bemessen, welche aus so vielseitigen und ausdauernden Bemühungen hervorgehen müssen. Ein wie kleiner Theil aber dieser Erfahrungen geht über den engen Kreis hinaus in dem sie erworben werden! Wie Manche verwenden Tage und Wochen auf die Ausarbeitung eines Versuches, damit die Erscheinung in vollendet Form zur Anschauung komme, und wie Wenige entschließen sich, das mit solchen Opfern an Zeit und Mühe erkaufte Resultat durch Veröffentlichung auch Anderen nützlich zu machen! Nicht, dass dieser Abneigung irgend welches selbstische Motiv zu Grunde läge, nichts weniger als dies; allein man trägt Bedenken einen Gegenstand zur Sprache zu bringen, der schon bekannt ist, wenn auch die neue

Form der Darstellung noch so sehr von der althergebrachten verschieden wäre. Man fürchtet den Vorwurf, nicht Neues, nichts Originelles gebracht zu haben. Und doch, welcher Gewinn würde nicht jedem Einzelnen zufiesen, wenn sich Alle zu einem gegenseitigen Austausch dieses kleinen wissenschaftlichen Erwerbs verstehen wollten!

Die Chemische Gesellschaft scheint ganz eigentlich dazu bestimmt, die Vermittlerin eines solchen Austausches zu werden. Mittheilungen über neue Vorlesungsversuche oder über Modificationen schon bekannter Versuche würden — ich zweifle nicht daran — von den Mitgliedern unserer Gesellschaft in den Sitzungen zum Gegenstande eingehender Besprechung gemacht werden, um schliesslich durch unsere schnell und regelmässig erscheinenden Berichte in kürzester Frist Verbreitung in grösseren Kreisen zu finden.

Der Verfasser würde sich glücklich schätzen, wenn diese Vorlesung über Vorlesungsversuche dazu beitrüge, einen Austausch didaktischer Erfahrungen, wie er ihn eben anzudeuten versucht hat, bei den Fachgenossen anzubahnen.

---

## Sitzung vom 24. Mai.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Nach Genehmigung des Protocols der vorigen Sitzung wird ein Brief von Hrn. Bunsen in Heidelberg, an Herrn A. W. Hofmann verlesen, worin derselbe seinen Dank für die seitens der Gesellschaft ihm bezeugte Theilnahme ausspricht.

Es werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder  
die Herren:

J. Jarmay, stud.      }  
Theodor Kempf      } Berlin.  
R. Mincke, Dr. phil.      }

2) als auswärtige Mitglieder  
die Herren:

Dr. Baumstark, Docent, Greifswald.  
J. Cohen, Dr. phil. Fabrikdir., Amsterdam.  
C. Gerstl, Assistent, London.  
James Higgin, Fabrikbes., Manchester.  
J. A. Hoeufft, Amsterdam.  
Lucke, Chemiker, Ehrenfeld bei Köln.  
F. Riese, Dr. phil., Höchst bei Frankfurt a. M.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

L. Herrmann, Ueber Gesetzmässigkeit und Berechnung der  
Verbrennungswärmen organischer Verbindungen.  
Arm. Gautier, Des nitriles des acides gras.  
Rud. Arndt, Der Anschauungs-Unterricht in der Naturlehre.  
Derselbe, Materialien für den Anschauungs-Unterricht in der  
Naturlehre.

## Vorträge.

### 87. O. Liebreich: Ueber das Verhalten der trichloressigsauren Salze und des Chlorals im thierischen Organismus.

Bei der zahllosen Menge organischer Körper, welche die Chemie in der letzten Zeit producirt hat, bei der noch täglich wachsenden Anzahl ist es unmöglich, bei der Anwendung derselben zu medicinischen Zwecken den Erfahrungsweg zu wählen. Man kann in das Chaos

von Substanzen nicht beliebig hineingreifen und probiren, wie sich dieser und jener Körper im Organismus verhalten dürfte. Die von den Chemikern zu Reihen geordneten Verbindungen liefern keine analogen Resultate. Experimente in der Reihe der fetten Säuren oder Alkohole beispielsweise beweisen diese Behauptung. Die Methode, bei verschiedenen Krankheiten den einen oder andern Körper versuchsweise anzuwenden, würde eine Fluth schwer zu sichtender Casuistik hervorrufen.

Es wird deshalb nöthig, nach einem gewissen Princip kleinere Fragen aufzuwerfen, deren Beantwortung eine Einsicht über die Umsetzung im Organismus geben soll. Wir kennen Körper, welche unverändert durch den Organismus hindurchgehen, ohne zerlegt zu werden, ohne einen merklichen Einfluss auf den Lauf des Lebens auszuüben, andere, welche zum Aufbau benutzt werden, während einige aus dem Organismus gewisse Bestandtheile aufnehmen, sich chemisch verbinden und so den Organismus verlassen. Ein großer Theil von Substanzen kommt für den Organismus, wie bekannt, durch seine Zersetzung zur Wirkung, resp. zum Nutzen, wie die Essigsäure, der Zucker etc. es beweisen. — Ich versuchte bei den in der letzten Zeit von mir angestellten Versuchen die Frage zu erledigen: ob bei der Spaltung von denjenigen Körpern, deren Spaltungsproducte in ihrer Wirksamkeit bekannt sind, die Wirkung der Spaltungsproducte zur Geltung kommt oder ob die Verbrennung bis zu den letzt möglichen Producten ohne physiologische Wirkung der Componenten vorüber geht. Mir schienen zu diesem Versuche die von Dummas entdeckte Trichloressigsäure und das von Liebig schon im Jahre 1832 entdeckte Chloral für diese Frage die geeignetsten Körper. Diese Körper liefern bei ihrer Spaltung in alkalischer Flüssigkeit Chloroform neben ameisensaurem oder kohlensaurem Salz. Das Chloralhydrat ist in Wasser leicht löslich, ebenso die trichloressigsauren Salze, deshalb sind sie leicht resorbirbar für den thierischen Organismus; nach der Resorption gelangen die Körper in das alkalisch reagirende oxydirende Blut. —

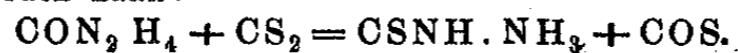
Es zeigte sich nun in der That, dass das sich abspaltende Chloroform zur Geltung kommt, während die Ameisensäure resp. Kohlensäure in zu geringer Menge vorhanden sind, um sich durch eine physiologische Reaction des thierischen Körpers kenntlich zu machen.

Es wurde zuerst an Thieren die Wirkung theils durch subcutane Injection, theils durch Einspritzung in den Magen festgestellt, und dann an Menschen die Versuche mit in der That eclatantem Erfolge fortgesetzt. Thiere schliefen 10 Minuten nach der Injection bis 18 Stunden mit ruhiger Respiration und ruhigem Pulse. Bei Variation der Dosen hat man es in der Hand, nur Hypnose oder Hypnose mit Anästhesie zu erzeugen. Menschen schliefen oft schon 5 Minuten nach Anwendung des Präparates ein. Bei Einem folgte 22 Minuten nach

Verabreichung Schlaf, der 16 Stunden ohne üble Nachwirkung dauerte. Die Erklärung für die lange Zeitdauer ergiebt sich durch die allmähliche Bildung des Chloroforms im Organismus. Ueber die genauen Details, wie Dosisung etc., verweise ich auf Virchow's Archiv und meine demnächst die Resultate ausführlicher darlegende Abhandlung.

88. A. Ladenburg: Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Oxamid und Acetamid.

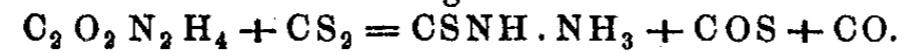
In einer Notiz, die ich vor mehreren Monaten der Gesellschaft einreichte, beschrieb ich das Verhalten des Harnstoffs gegen Schwefelkohlenstoff und zeigte, dass die Reaction durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



Damals glaubte ich die Verschiedenheit meiner Beobachtungen von denen Fleury's durch die zersetzende Einwirkung des Alkohols erklären zu können, allein der Versuch hat ergeben, dass auch bei Gegenwart dieses Lösungsmittels im Wesentlichen dieselben Producte auftraten.

Anschliessend an dieses Experiment habe ich die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Oxamid und Acetamid untersucht, und theile die dabei gewonnenen Resultate der Gesellschaft heute mit.

Die Zersetzung des Oxamid's beginnt gegen  $180^\circ$  und ist erst über  $200^\circ$  beendet. Ich habe die Röhren, um Explosionen zu vermeiden, stets nach mehrstündigem Erhitzen geöffnet. Unter den entweichenden Gasen ist vorzüglich Kohlenoxysulfid enthalten, doch ist dasselbe mit CO und wenig  $\text{H}_2\text{S}$  gemengt. Im Rückstand konnte ich neben unverändertem Oxamid nur Sulfocyanammonium nachweisen \*), so dass die Reaction auf folgende Weise formulirt werden kann:



Weniger einfach lassen sich die Zersetzungspoducte des Acetamids erklären. Ich habe die Reaction niemals vollständig zu Ende führen können; wenn sie auch schon unter  $200^\circ$  beginnt, so findet erst nach dem Erhitzen über  $210^\circ$  bedeutende Gasentwicklung statt, und noch höher erhitzt (gegen  $250^\circ$ ) explodiren die Röhren. Das auftretende Gas enthält viel  $\text{H}_2\text{S}$  und COS neben CO und CNH \*\*) und einem

\*) Auf Sulfoharnstoff wurde nicht geprüft.

\*\*) Die Gegenwart der Blausäure wurde so nachgewiesen, dass das ausströmende Gas durch Wasser geleitet und mit Schwefelammonium eingedampft wurde. Der Rückstand gab die charakteristische Färbung mit Eisenchlorid. Ich glaube hier auf einen Irrthum in Gmelin's Handbuch aufmerksam machen zu dürfen: Blausäure giebt mit Bleizucker keinen Niederschlag, da Cyanblei in verdünnter Essigsäure löslich ist. (Vergl. Gmelin IV, 841.)

durch Baryt und Kupferchlorür nicht absorbiabaren brennbaren Gase (Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff). Im Rückstand konnte ich neben Sulfocyanammonium nur Acetamid nachweisen, wenn nicht Alkohol zugegen war, während im letzten Fall auch Merkaptan und namentlich Aethylbisulfür aufgefunden wurde. Letzteres konnte ich durch seinen Siedepunkt (150°) und durch eine Analyse, das erstere durch den Sublimatniederschlag charakterisiren.

Vergeblich habe ich den Röhrenrückstand auf substituirte Ammoniak oder deren Verbindungen untersucht; bei der Destillation mit Kali ging reines Ammoniak über, wovon ich mich durch eine Analyse des Platindoppelsalzes überzeugte.

Vielleicht giebt die folgende Gleichung Rechenschaft von der Reaction:



Schwefel- und Cyanwasserstoff wären dann als Zersetzungsprodukte des Sulfocyanammoniums aufzufassen; statt des Aethylwasserstoffs entweicht vielleicht Wasserstoff, da im Rohr eine schwarze Masse zurückbleibt.

Da Kohlenoxysulfid durch Alkohol bei 120° keine wesentliche Zersetzung erleidet, so glaubte ich das Auftreten von Merkaptan bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf in Alkohol gelöstes Acetamid durch folgende Gleichung erklären zu können:



allein beim Erhitzen der beiden Flüssigkeiten bis gegen 300° treten nur Spuren von gasförmigen Zersetzungsprodukten auf, so daß die Merkaptanbildung einer Zersetzung des COS entsprechen wird.

#### 89. A. Ladenburg: Ueber Benzolformeln.

Die jüngst von Wichelhaus veröffentlichte Notiz nöthigt mich, auf diesen Gegenstand zurückzukommen: mein Freund wirft der von mir \*) gegebenen Benzolformel vor, sie genüge den an sie gestellten Bedingungen nicht. Ich glaube, daß er sich hierin täuscht.

Benutzt man, wie dies häufig geschieht, graphische Formeln zur Veranschaulichung der Constitution, so sind die geometrischen Verhältnisse maßgebend für die gegenseitigen Beziehungen der Atome, wobei wir uns üblicher Weise verwahren, durch die Figur die räumliche Lagerung angeben zu wollen. Wenn ich die Constitution des Ben-

\*) Claus hat diese Formel schon früher aufgestellt. (Vergl. dessen theor. Betrachtungspunkte p. 208.)

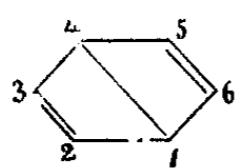
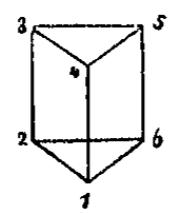
zols durch ein gleichseitiges dreikantiges Prisma darstellte, so war dadurch angedeutet, daß ich die 6 Kohlenstoffatome als einander gleichartig betrachte, d. h. es war der ersten Hypothese Kekulé's Genüge gethan. Da ferner das dreikantige Prisma zweierlei Kanten von verschiedenem Werthe besitzt, so ist darin nicht „jede Ecke in völlig gleicher Weise mit 3 anderen verbunden“, mit zweien nämlich durch Kanten, welche gleichzeitig ein Dreieck und ein Viereck begrenzen, mit der dritten Ecke durch eine Linie, welche nur den Seitenflächen angehört. Schon daraus folgt, daß bei dieser Ansicht über das Benzol die Combination  $1:4$  nicht gleich  $1:2 = 1:6$  sein kann. Der Grund dafür kann auch so angegeben werden, daß man sagt: zwei an 1 und 2 oder 1 und 6 eintretende Elemente sind an Kohlenstoffatome gebunden, die untereinander in directer Beziehung stehen und außerdem ein drittes Kohlenstoffatom gemeinschaftlich haben. Die letzte Bedingung fällt bei der Stellung  $1:4$  weg. Die Formel sieht sonach 3 Isomeriefälle bei den Substitutionsprodukten  $C_6H_4AB$  voraus, nämlich  $1:2 = 1:6$ ,  $1:3 = 1:5$  und  $1:4$ .

Ich bin der Ansicht, daß unter den bekannten Benzolformeln die eben besprochene die einzige ist, welche die zwei von Kekulé aufgestellten Bedingungen erfüllt, einerseits der Gleichwerthigkeit der 6 Wasserstoffatome des Benzols genügt und andererseits 3 und zwar nur 3 Substitutionsprodukte  $C_6H_4AB$  zuläßt.

Die Constitution des Benzols von Wichelhaus\*) steht damit im Widerspruch. In seiner Formel, welche der nebenstehenden Figur entspricht, sind die Kohlenstoffatome in verschiedener Weise mit einander verbunden; es kommen solche vor (1 und 4), welche mit 3 anderen in directer Beziehung stehen und solche (2, 3, 5 und 6), welche nur an 2 Kohlenstoffatome gebunden sind, mit dem einen also 2 Atunitäten austauschen. Nach dieser Ansicht sind 2 Benzoësäuren, 2 Phenole etc. zu erwarten, sie steht im Einklang mit Jangfleisch's Pentachlorbenzolen, worauf schon Friedel aufmerksam gemacht hat\*\*). Sehr complicirt werden die Verhältnisse bei den Substitutionsprodukten  $C_6H_4AB$ , ihre Zahl hängt von der Stellung des zuerst eingetretenen Atoms ab; es entsprechen z. B. der einen Benzoësäure (1 oder 4) 3 Monosubstitutionsprodukte ( $1:2 = 1:6$ ,  $1:3 = 1:5$  und  $1:4$ ), der andern (2, 3, 5 oder 6) 5 solcher Derivate  $2:3 = 2:4$ ,  $2:5$ ,  $2:6$  und  $2:1$ ). Aehnliches gilt für die Formeln von Carius und von Kolbe; auch in diesen werden die Wasserstoffatome als

\*) Vergl. Städeler, Journal für praktische Chemie CII, 106.

\*\*) Bulletin de la Soc. chim. T. X, 151.



ungleichwerthig vorausgesetzt, während trotzdem nach Carius nur 3 isomere Substitutionsproducte  $C_6H_4AB$  möglich sind.

Diese Formeln sind daher nicht annehmbar, so lange wir Kekulé's Hypothesen aufrecht erhalten können, für welche wir freilich nur negative Gründe besitzen, während Jungfleisch's Versuche mit der Annahme eines symmetrischen Benzolkerns in Widerspruch stehen. Schon seit lange hatte ich die Absicht, dafür positive Beweise beizubringen, in dem ich ein Element oder Radikal den verschiedenen Wasserstoffatomen des Benzols substituiren und die erhaltenen Verbindungen unter einander vergleichen wollte. Ein solcher Transport einer Atomgruppe von einem chemischen Ort nach dem andern ist nicht immer ausführbar, doch lässt er sich in einer Körpergruppe wenigstens theilweise erreichen, bei den Phenolen, Brombenzolen etc. Dem bekannten Phenol entspricht das Brombenzol, welches nach Kekulé in gewöhnliche Benzoësäure übergeführt werden kann. In den 3 Oxybenzoësäuren steht daher das OH an 3 andern Plätzen, als im Phenol. Sind die daraus darstellbaren Phenole untereinander und mit dem ersten identisch, so wüssten wir, dass von den 6 H des Benzols wenigstens 5 einander gleichwerthig sind, da Hübner's Versuche, wie ich kürzlich zeigte, die Annahme rechtfertigen, wonach im Benzol einem Kohlenstoffatom 2 symmetrisch gestellte Wasserstoffatome entsprechen, d. h. es giebt noch eine Oxybenzoësäure, in welcher aber das OH einen andern Wasserstoff vertritt.

Leider fand ich bisher keine Zeit, die hierher gehörigen Versuche auszuführen, und als ich nun damit beginnen wollte, erfuhr ich, dass in zwei Laboratorien vergleichende Phenolstudien im Gange sind. Ich habe deshalb auf mein Vorhaben verzichtet und erwarte das Resultat dieser, wie mir scheint, sehr wichtigen Untersuchungen.

#### 90. L. Henry: Zur Geschichte der Salicylverbindungen.

In einer früheren Mittheilung habe ich die Producte der Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Salicylaldehyd kennen gelehrt. Es war vorauszusehen, dass der fünffach Bromphosphor ebenso wirken würde; es wurden verschiedene gebromte Producte erhalten, als ich das Phosphorbromid  $PBr_5$  auf den Salicylaldehyd, die Salicylsäure und Salicylsäuremethyläther wirken ließ. Die Gesetzmässigkeiten, welche im Voraus angenommen wurden, sind durch die Versuche nicht bestätigt worden. Das Phosphorpentabromid verhält sich, entgegen seiner Zusammensetzung, wie ein Gemisch von dreifach Bromphosphor  $PBr_3$  und Brom, indem es hauptsächlich gebromte Körper giebt.

Das Pentabromür wirkt bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig

auf Salicylaldehyd, wenn auch nicht so stark als das Pentachlorür, unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Beim Behandeln mit Wasser entsteht eine feste, violette, in Wasser unlösliche Masse, welche durch Thierkohle leicht entfärbt wird und aus Aether in zu Büscheln grupperten, gezähnten Flitterchen oder Blättchen krystallisiert. Die Krystalle schmelzen bei 98—99°, ihre alkoholische Lösung färbt sich beim Zusatz von Eisenchlorid violett. Diese Substanz ist der Monobromosalicylaldehyd; ich habe 39,97% gefunden, während die Formel  $C_6H_3Br\{CHO^{OH}$  39,80% verlangt.

Auf ein Molekül Salicylsäure ließ ich 2 Moleküle Phosphorbromid  $PBr_5$  wirken; in der Kälte fand keine Einwirkung statt, es musste gelinde erwärmt werden, bis Bromwasserstoff entwich. Die wieder erkaltete rothe Flüssigkeit wurde mit Wasser behandelt und lieferte außer einer geringen Menge nadelförmiger Krystalle eine dicke ölige Flüssigkeit, welche schnell fest ward.

Ward diese Masse in Aether oder Alkohol gelöst und das Lösungsmittel durch Abdampfen entfernt, so schied sich neben Krystallen von Monobromsalicylsäure, die sich wie die vorhergehenden in kohlensaurem Natron unter Entwicklung von Köhlersäure lösen, eine dicke, pechartige Masse aus, welche mit der Zeit erstarrte. Dieser Körper ist nichts Anderes als Monobromsalicylsäureanhydrid. Er löst sich nicht in kohlensaurem Natron außer bei längerem Kochen. In kauischen Alkalien löst er sich beim Erwärmen zu einer Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure weisse Flocken von Monobromsalicylsäure fällt. Dieser Körper krystallisiert aus kochendem Wasser in kleinen weissen Nadeln; sie schmelzen wie die Monobromsalicylsäure bei 164—165° und sublimiren schon bei 150—155° in glänzenden langen Nadeln.

Ich habe in diesem Körper 36,49% Brom gefunden, während die Formel  $C_6H_3Br\{COHO^{OH}$  36,86% verlangt.

Diese Resultate stimmen nicht mit den von Hrn. Hübner erhaltenen überein, welcher unter denselben Umständen einfach Salicylsäure erhalten hat. (Siehe Ann. der Chem. und Pharm., Bd. 143, pag. 251 [1867].) Wahrscheinlich hat Hr. Hübner sein Product nicht analysirt. Die Monobromsalicylsäure ist übrigens der Salicylsäure sehr ähnlich, sie färbt sich beim Hinzufügen einer Lösung von Eisenchlorid ebenfalls violett.

Das Phosphorpentabromid greift in der Kälte den Salicylsäuremethyläther nicht an; man muss gelinde erwärmen. Die bei dieser Reaction entstehende Flüssigkeit wurde mit Wasser und kohlensaurem Natron behandelt. Es wurde eine feste braune Masse erhalten, die in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist. Die alkoholische, durch Thierkohle entfärbte Lösung schied den Körper als ein Oel ab, das

nach einiger Zeit fest wurde, indem es strahlige, aus Nadeln bestehende Gruppen bildete. Es ist dies der Monobromsalicylsäureäther  $C_6H_3Br\overset{HO}{\underset{CO}{|}}(CH_3)O$ .

Das Product schmilzt bei  $36-38^{\circ}$  und siedet bei  $265-266^{\circ}$  ohne Zersetzung. Seine alkoholische Lösung färbt sich durch Eisenchlorid violett. Ich habe 34,59% Brom gefunden, während die Formel  $C_6H_3Br\overset{OH}{\underset{CO(CH_3)O}{|}} 34,63^{\circ}$  verlangt.

91. L. Henry: Untersuchungen über ätherartige Derivate der mehratomigen Säuren und Alkohole.

1) Chlorür der Aethylglycolsäure.

Die Verbindung  $\overset{COCl}{|} \underset{CH_2Cl}{|}$ , welche man mit dem Namen Gly-

colylchlorür bezeichnet, ist in Wirklichkeit nichts Anderes als das Chlorür der Monochloressigsäure  $\overset{COHO}{|} \underset{CH_2Cl}{|}$ ; das wahre Chlorür der Glycolsäure  $\overset{COCl}{|} \underset{CH_2HO}{|}$  oder das Glycolylmonochlorhydrin ist bis jetzt noch unbekannt, auch ist nur wenig Hoffnung vorhanden, es zu erhalten, ebenso wenig wie die Monochlorüre der zweibasischen Säuren, in Anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher die Chlorüre der Säureradikale auf Wasser und Alkohole einwirken. Die Säureseite  $COCl$  des Moleküls des Glycolylchlorürs wirkt auf die alkoholische Seite  $CH_2HO$  unter Ausscheidung von Salzsäure und giebt Anhydrid  $\overset{CO}{|} \underset{CH_2}{\backslash} O$ .

Ich habe mir vorgenommen, diese Lücke auszufüllen, indem ich das Chlorür der Aethylglycolsäure  $\overset{COHO}{|} \underset{CH_2-C_2H_5O}{|}$  darzustellen suchte.

Es war der Analogie nach im Voraus anzunehmen, daß das Chlorür bei  $120-130^{\circ}$  sieden und sich deshalb schwierig von Phosphoroxychlorid trennen lassen würde; ich habe deshalb zu seiner Darstellung dreifach Chlorphosphor  $PCl_3$  angewandt.

Die reine Aethylglycolsäure siedet bei  $206-207^{\circ}$  und wird in der Kälte von dreifach Chlorphosphor nicht angegriffen; erst bei gelindem Erwärmen entwickelt sich Salzsäure. Die Masse destillirt fast vollständig bei  $110-115^{\circ}$  über, und in der Retorte bleibt eine gelbe, pechartige Masse, wie bei der Darstellung von Chloracetyl.

Nach einigen Rectificationen erhält man das Aethylglycolchlorür leicht vollständig rein und frei von dreifach Chlorphosphor.

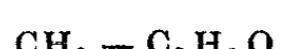
Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von sehr starkem

Geruch. Es reizt, wie das Benzoylchlorür, die Augen zu Thränen; an der Lüft raucht es schwach.

Es siedet unzersetzt bei  $127-128^{\circ}$ , seine Dichte bei  $\text{+-}1^{\circ}$  ist 1,145. Es reagirt heftig auf Alkohol und Ammoniak, indem es die gewöhnlichen Producte der Säurechloride giebt.

In Wasser sinkt es in Form öliger Tropfen zu Boden, welche sich allmälig darin auflösen.

Ich habe in diesem Körper 28,89% Chlor gefunden, die Formel  $\text{COCl}$  erfordert 28,98%.



Es ist zu bemerken, dass, wie die Aethylglycolsäure isomer mit dem Glycolsäureäthyläther ist, das Chlorür isomer mit dem Aethyläther der Monochloressigsäure ist. Dieses Chlorür gestattet, verschiedene neue Diglycolverbindungen zu erhalten, welche ich darzustellen gedenke.

Diese Notiz bildet einen Theil der Untersuchungen, welche ich in Bezug auf die Derivate der mehratomigen Säuren und Alkohole unternommen habe.

Den einfachen Wasserstoffverbindungen stellen sich bei der chemischen Classification naturgemäß die correspondirenden methylirten, äthylirten etc. Verbindungen zur Seite. Wie die Gruppen  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  etc. dem Wasserstoff vollständig äquivalent sind, so sind sie es auch in Beziehung zu andern Atomen.

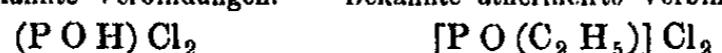
Aber es ist bemerkenswerth, dass die Alkoholgruppen Methyl  $\text{CH}_3$ , Aethyl  $\text{C}_2\text{H}_5$  etc., welche weniger positiv sind als der Wasserstoff selbst, auch beständigere und oft leichter, als die einfachen Wasserstoffverbindungen, darstellbare Verbindungen bilden.

Ebenso verhält es sich mit den Methoxyl-  $\text{CH}_3\text{O}$ , Aethoxyl-  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  etc. Gruppen in Bezug auf die Hydroxylgruppe  $\text{HO}$ . Aus diesem Grunde sind auch eine gewisse Anzahl Metallhydrüre noch unbekannt oder nur schwierig zu erhalten, während sie in den methylirten oder äthylirten Verbindungen sehr gut repräsentirt sind. Es gilt dieses besonders für das Antimon, Wismuth, Zinn, Bor, Zink, Blei etc. und im beschränkteren Grade auch für das Arsen und Silicium.

In derselben Weise sind eine Anzahl unbekannter Hydroxylverbindungen durch äthylirte oder methylirte Verbindungen repräsentirt.

Davon einige Beispiele:

Unbekannte Verbindungen.      Bekannte ätherifirte Verbindungen,



## Unbekannte Verbindungen. Bekannte ätherifizirte Verbindungen.

$\text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{HO} \\ \text{HO} \\ \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \right.$	$\text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \right.$
$\text{CH} \left\{ \begin{array}{l} \text{HO} \\ \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \right.$	$\text{CH} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \right.$
$\text{C}_2\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{HO} \\ \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \right.$	$\text{C}_2\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \right.$
$\text{Si} \left\{ \begin{array}{l} \text{HO} \\ \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \right.$	$\text{Si} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \right.$
$\text{Si}_2 (\text{HO})_6$	$\text{Si}_2 (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_6$
$\text{SiO} (\text{HO})_2$	$\text{SiO} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$

und noch verschiedene andere Siliciumverbindungen.

Ganz so wie die alkoholische oder saure Hydroxylgruppe ( $\text{HO}$ ) leicht durch drei- und fünffach Chlor- und Bromphosphor angreifbar ist, so ist dasselbe auch bei der alkoholischen Hydroxylgruppe durch die Wasserstoffsäuren der Haloide  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HJ}$  der Fall. Die ätherbildenden Gruppen Methoxyl ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), Aethoxyl ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ) etc. stellen im Allgemeinen in den Verbindungen, worin sie vorkommen, der Einwirkung dieser Körper eine eigenthümliche Beständigkeit entgegen. Diese verschiedenen Umstände und besonders die Verschiedenheiten der Gruppen ( $\text{HO}$ ) und ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) oder ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ) scheinen bis jetzt von den Chemikern weder sehr bemerkt, noch in allen Fällen hinreichend ausgenutzt worden zu sein.

Ich beabsichtige diese eigenthümliche Beständigkeit der Methoxyl- und Aethoxylgruppe zu benutzen, um verschiedene Umbildungen mehratomiger Verbindungen in Körper mit einer Atomigkeit weniger auszuführen und ätherartige Derivate darzustellen, durch welche Lücken in den gegenwärtigen Classificationen der organischen Körper ausgefüllt werden können.

Ich will jetzt noch anzeigen, dass bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Bromid auf gewöhnlichen Milchsäureäther sich derselbe mit der grössten Leichtigkeit in den Chlor- oder Brompropionsäureäther umwandelt.

Mai 1869.

## 92. L. Henry: Zur Geschichte des Diallyls.

(Vorläufige Mittheilung.)

Ich habe schon im vergangenen Jahre einige Untersuchungen über das Diallyl  $C_6H_{10}$  unternommen. Da ich nicht im Stande bin, sie fortzusetzen, so theile ich jetzt vorläufig die Resultate mit, bis zu welchen ich gekommen bin, und behalte mir vor, später wieder darauf zurückzukommen. Das Diallyl verbindet sich leicht und lebhaft mit Unteralpetersäureanhydrid  $N_2O_4$ .

In eine Lösung des Kohlenwasserstoffs in absolutem Aether, die durch ein Gemisch von Eis und Kochsalz abgekühlt ist, bringt man nach und nach das Anhydrid ein. Es entfärbt sich sofort, die Flüssigkeit erwärmt sich beträchtlich und lässt bald weisse Krystalle ausscheiden, die der Formel  $C_6H_{10}(NO_2)_4$  entsprechen.

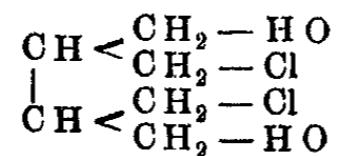
Es ist dies das dritte Beispiel einer Verbindung eines Kohlenwasserstoffs mit Unteralpetersäureanhydrid. Man weiß, dass Hr. Guthrie schon die Verbindung  $C_5H_{10}(NO_2)_2$  und Hr. Semenoff das Aethylennitrür  $C_2H_4(NO_2)_2$  erhalten hat.

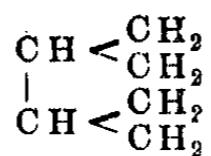
Die Analogie, welche man unter verschiedenen Beziehungen zwischen Brom und Unteralpetersäureanhydrid aufgestellt hat erweckte in mir die Hoffnung, dass ich diese Additionserscheinung verallgemeinern und bei anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen constatiren könnte.

Ich glaube, dass dies eine neue Methode zur Darstellung von Nitroproducten sein wird.

Das Diallyl verbindet sich sehr leicht mit unterchloriger Säure. Es entsteht sehr beträchtliche Wärmeentwicklung und der Kohlenwasserstoff, der leichter als Wasser ist, wandelt sich in ein fettes Oel um, das dichter als Wasser ist. Dieser Körper ist das Dichlorhydrin  $C_6H_{10}Cl_2(OH)_2$ .

Nimmt man für das Allyl  $C_3H_5$  die mögliche und selbst wahrscheinliche Formel  $\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \end{array}$  an, so würde dieses Hexylendichlorhydrin eine Zusammensetzung haben, die sich sehr gut durch folgende Formel ausdrücken lässt:



Das Diallyl  $C_6H_{10}$ 

ist äquivalent 2 Mol. Aethylen; diese Reaction ist ganz analog derjenigen der unterchlorigen Säure auf Aethylengas  $C_2H_4$ .

## 93. Ed. Grimaux: Ueber die Stilbenreihe.

(Mitgetheilt von Hrn. Oppenheim.)

Die HH. Limprecht und Schwanert haben in dem Novemberheft der Zeitschrift für Chemie 1867 mehrere Derivate des Stilbens von Laurent,  $C_{14}H_{12}$ , beschrieben, welches sie nicht ganz passend Toluulen benennen, und gleichzeitig interessante Beziehungen zwischen dem Stilben und dem Hydrobenzoin Zinin's nachgewiesen. Später, im letzten Aprilheft dieser Berichte, haben dieselben Chemiker die Aethylen- und Stilbenderivate mit einander verglichen und Constitutionsformeln für Benzoin, Benzil und Benzilsäure aufgestellt.

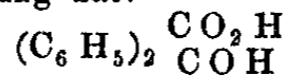
Bereits viel früher jedoch habe ich die Constitutionsformel der Körper dieser Reihe und ihre Beziehungen zu einander und zu den Gliedern der Aethylenreihe angegeben. Vielleicht sind diese rein theoretischen Betrachtungen, welche auf Hrn. Zinin's schönen Arbeiten beruhen, auf die Untersuchungen der HH. Limprecht und Schwanert nicht ohne Einfluss geblieben. Dieselben sind am 3. Mai 1867 der Chemischen Gesellschaft zu Paris mitgetheilt, und in dem Junihefte ihrer Berichte desselben Jahres gedruckt worden (s. Bull. de la Soc. Chim. 1867, T. VII. S. 369 und 378).\*)

\*) Es sind in dieser Arbeit von Hrn. Grimaux die folgenden Formeln aufgestellt worden:

$C_2H_4(C_6H_5)_2$	Stilben	$C_2H_4$	Aethylen
$C_2H_4(C_6H_5)_2$	Dibenzyl	$C_2H_6$	Aethylwasserstoff
$CH_2.C_6H_5.OH$	Stilbenalkohol	$CH_2.OH$	Aethylenalkohol
$CH_2.C_6H_5.OH$	(Hydrobenzoin)	$CH_2.OH$	(Glycol)
$C_6H_5.O$	Erstes Aldehyd	$CH_2.O$	Erstes Aldehyd
$C_6H_5.OH$	(Benzoin)	$CH_2.OH$	(unbekannt)
$C_6H_5.O$	Zweites Aldehyd	$CH_2.O$	Zweites Aldehyd
$C_6H_5.O$	(Benzil)	$CH_2.O$	[Glyoxal (?)]
$CH_2.C_6H_5\left\{O\right.$	Stilbenoxyd	$CH_2\left\{O\right.$	Aethylenoxyd
$CH_2.C_6H_5\left\{O\right.$	(Desoxybenzoin)	$CH_2\left\{O\right.$	

In Bezug auf zwei Punkte jedoch weichen unsere Ansichten von einander ab. Ich habe Zinin's Desoxybenzoin als Stilbenoxyd analog dem Aethylenoxyd aufgefasst und ich habe keine befriedigende Formel für die Benzilsäure finden können. Die HH. Limpricht und Schwanert sehen das Desoxybenzoin als einen Alkohol analog dem Vinylalkohol an, weil Phosphorsuperchlorid dasselbe in gechlortes Stilben,  $C_{14}H_{11}Cl$ , überführt. Aber es wäre möglich, dass zuerst  $C_{14}H_{12}Cl_2$  gebildet wäre, welches durch Austritt von  $HCl$  in das niedere Chlorid übergeht, ähnlich wie bei der Einwirkung von  $PCl_5$  auf Aceton die Chloride  $C_3H_6Cl_2$  und  $C_3H_5Cl$  entstehen. Ich sehe deshalb in dem Verhalten des Chlorphosphors gegen Desoxybenzoin keinen genügenden Grund es als Alkohol aufzufassen.

Was die Benzilsäure betrifft, so erscheint die von den HH. Limpricht und Schwanert aufgestellte Formel unzulässig. Sie kann nicht aufgelöst werden und  $COHO$ , die charakteristische Säuregruppe, nur enthalten, wenn das Phenyl darin eine von der gewöhnlichen Annahme ganz verschiedene Anordnung hat:

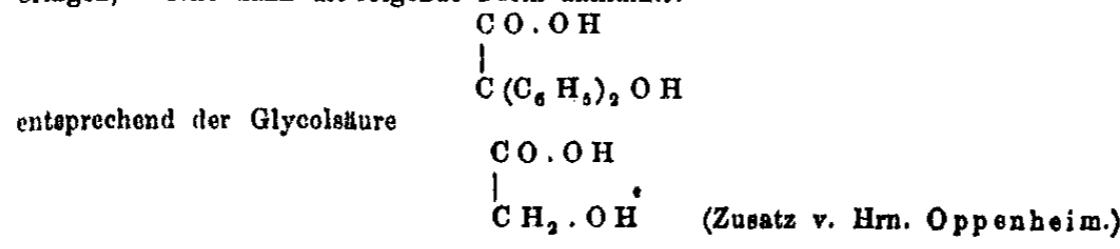


Ich habe seiner Zeit über die Constitution der Stilbenreihe Untersuchungen begonnen, die durch verschiedene Umstände unterbrochen worden sind. Es ergab sich dabei, dass das Benzoin wie die Aldehyde durch Wasserstoff im *statu nascendi* in Stilbenalkohol umgewandelt wird. Wenn man gepulvertes Benzoin in Alkohol suspendirt, dessen Menge zur Lösung nicht ausreicht, und Natriumamalgam einträgt, so wird die Lösung nach einigen Tagen klar. Sie enthält dann kein Benzoin mehr, sondern Hydrobenzoin, welches man mit den charakteristischen Eigenschaften, in weissen leichten Krystallen, erhalten kann, die in heißem Wasser etwas löslich, in Benzin, Aether und Alkohol leicht löslich sind, bei  $134-135^{\circ}$  schmelzen, mit Schwefelsäure eine violette Färbung annehmen und bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

gefunden	berechnet
C 78.13	78.4
H 6.70	6.5

Paris, den 15. Mai 1869.

Er nimmt also an, dass die zwei Moleküle Phenyl nicht an dasselbe Kohlenstoffatom angelagert sind. Will man dagegen, wie ich es vorschlagen möchte, annehmen, dass dieselben sich nicht an zwei, sondern an einem und demselben Kohlenstoffatom befinden, so lässt sich eine rationelle Formel der Benzilsäure damit in Einklang bringen, welche dann die folgende Form annimmt:



## Correspondenzen.

### 94. Ch. Friedel, aus Paris am 24. Mai.

In der Sitzung vom 17. Mai erhielt die Akademie eine Abhandlung des Hrn. Chevrier über einige Eigenschaften des Phosphorsulfochlorids. Dieser Körper siedet bei  $120^{\circ}$  bei  $750^{\text{mm}}$  Druck, seine Dichte ist bei  $20^{\circ}$  1,636. Die Dampfdichte ist 5,9, theoretisch 5,85. Der Dampf brennt schwer und bildet mit Sauerstoff ein wenig explosives Gemisch. Läßt man ihn durch eine rothglühende Röhre streichen, so wird er unter Abscheidung von Schwefel zersetzt; die überdestillirende Flüssigkeit ist ein Gemisch von dreifach Chlorphosphor und Chlor-schwefel. Wasser zersetzt das Phosphorsulfochlorid allmälig unter Bildung von Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff. Chlor wandelt es in fünffach Chlorphosphor und zweifach Chlor-schwefel um.

Beim Sieden greift es das Quecksilber an, indem es Quecksilberchlorid bildet. Kalium und Natrium reagiren nur im geschmolzenen Zustande darauf. Kalium verursacht in diesem Falle Explosion. Natrium giebt Schwefelnatrium, Chlornatrium und Phosphornatrium.

Das gelbe Quecksilberoxyd reagirt lebhaft darauf, es entsteht Quecksilberchlorid und sulfoxyphosphorigsaures Quecksilber. Mit rothem Quecksilberoxyd und Silberoxyd muß es erwärmt werden, um eine Reaction zu erzeugen. Die Hydrate liefern Sylfoxyphosphate, wie dies Hr. Würtz gezeigt hat. Oxydrende Körper zersetzen es heftig. Essigsaures Natrium giebt eine in Wasser unlösliche, aber durch das-selbe zersetzbare Flüssigkeit, welche noch nicht genügend studirt wor-den ist.

Hr. P. de Gasparin theilt eine Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure der Ackererde in den Verbindungen mit, die durch Königswasser nicht angegriffen werden. Nachdem die zu analysirende Probe mit Salzsäure und dann mit Königswasser behandelt und der Rückstand gewaschen, getrocknet, gegläüt und zerrieben worden, wird dieser mit kohlensaurem Natron gemischt, welches durch vorheriges Glühen der dreifachen Menge reinen doppelt kohlensauren Natrons dargestellt war. Das innige Gemenge wird während einer halben Stunde der Rothglühhitze einer Weingeistlampe ausgesetzt, und das erhaltene Product während 48 Stunden mit einem grossen Ueberschuss von anderthalbkohlensaurem Ammoniak digerirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Eindampfen concentrirt. Anstatt die Flüssigkeit anzusäuren, mit Ammoniak zu übersättigen und die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniakmagnesia zu fällen, wie es gewöhnlich geschieht, und wobei man Gefahr läuft, etwas Thonerde und Kieselsäure

mit niederzureißen, setzte der Verfasser ein Gemisch von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammoniak hinzu. Es fällt ein Magnesia-niederschlag nieder, der alle Phosphorsäure enthält. Diesen Niederschlag lässt man stark glühen und behandelt ihn dann mit sehr verdünnter Salzsäure. Er löst sich leicht mit Ausnahme der Spuren Thonerde und Kieselsäure, welche nachher entfernt werden. Die Fällung der Phosphorsäure geschieht so mit vollständiger Genauigkeit; man fügt zu der Flüssigkeit eine gleiche Menge Säure, als zur Lösung der Magnesiasalze gebraucht worden ist, und sättigt wieder mit Ammoniak. Nach vier Stunden ist die phosphorsaure Ammoniakmagnesia vollständig ausgefällt.

Hr. Cahours, im Namen des Hrn. E. Pelouze, machte die Academie auf die Eigenschaft des Schwefels, sich in ziemlich großer Menge im Steinkohlentheeröl zu lösen, aufmerksam. Ein Oel vom sp. Gew. 0,88, das bei 146—200 destillirt und bei 15° 2,3 pCt. Schwefel löst, löst bei 130° 43 pCt. Diese Eigenschaft kann mit Vortheil zur Entschwefelung des Gemenges angewendet werden, das zur Reinigung des Gases nach dem Laming'schen Verfahren gedient hat und bis zu 40 pCt. davon enthalten kann.

Sitzung der Société chimique vom 21. Mai.

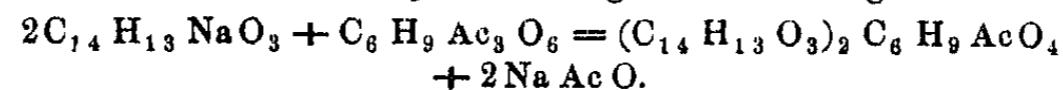
Hr. Silva sprach über die Darstellung des Buttersäureisopropyläthers, eines Körpers, der bei 129° unter 755<sup>mm</sup> Druck siedet und bei 0° das spec. Gewicht 0,8787 hat. Er ist damit beschäftigt, die Einwirkung von nascrendem Wasserstoff auf das Chlorhydrin des Amylglycols zu studiren; bis jetzt hat er ein Product erhalten, das noch nicht vollständig chlorfrei ist. Die Substitution des Wasserstoffs ist nur sehr schwierig vollständig auszuführen.

Hr. Schützenberger hat mittelst der interessanten Körper, die er als Di-, Tri- und Tetraacetylglucose beschrieben hat, die synthetische Darstellung einiger Glucoside versucht. Wenn es ihm auch noch nicht gelungen ist, ein natürliches Glucosid zu regeneriren, so hat er doch Verbindungen erhalten, welche die allgemeinen Eigenschaften dieser Körperklasse besitzen. Es ist dies ein wichtiger Fortschritt, der ein baldiges Erhalten vollständiger Resultate verspricht. Er ist vom Saligenin ausgegangen; beim Gebrauch dieses Körpers war der Uebelstand vorauszusehen, dass die Essigäureglucose die Polarisationsebene nach rechts ablenkt, hingegen das Salicin nach links. Der Verfasser hat sich aber dadurch nicht abhalten lassen; er hat eine krystallisierte Natriumverbindung  $C_{14} H_{13} Na O_3$  des Saligenins erhalten, indem er dieses in Benzol löste und mit Natrium behandelte. Als er jetzt diesen Körper mit der entsprechenden Menge Triacetylglucose in siedendem Benzol während einer Stunde behandelte, filtrirte und den Rückstand mit Benzol abwusch, erhielt er einestheils eine Lösung, die nach dem Eindampfen einen syrapartigen Rückstand hinter-

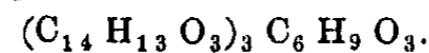
lief, der bei 100° getrocknet brüchig wurde und beim Erkalten zu einer gummiartigen Masse erstarrte. Dieser Körper hat die Eigenschaften der Glucoside; er spaltet sich bei Einwirkung verdünnter Säuren in Glucose, Saliretin und Essigsäure (Saliretin 72 pCt., Essigsäure 7 pCt.). Das zuckerartige Product ist keine gewöhnliche Glucose, es besitzt keinen Zuckergeschmack, und reducirt Kupferlösung nicht so stark als Glucose (10 pCt. statt 21 pCt., welche er hätte finden müssen). Es scheint, dass es sich mehr der Glucosane nähert. Die aus der Acetylglucose regenerirte Glucose hat übrigens dieselben Eigenschaften.

Beim Behandeln der mit Benzol erschöpften Masse mit Wasser löste sich diese mit Ausnahme eines Harzes, das den Glucosiden analog ist, welche man bei der Darstellung der Auszüge des Färbeholzes erhält. Die Lösung liefert beim Schütteln mit Aether eine sirupartige Flüssigkeit, die krystallisiert und gleichfalls ein Glukosid ist, das sich in Saliretin und einen alkalischen Kupferlösung reducirenden Körper spaltet, welcher aber keine Essigsäure mehr giebt.

In Anbetracht der Menge des erhaltenen Productes scheint sich der in Benzol lösliche Körper nach folgender Gleichung zu bilden:



Der krystallisierte Körper ist vielleicht



Hr. G. Vogt, der in einer mit Hrn. Oppenheim ausgeführten Arbeit das Resorcin durch Behandeln von gechlorter Benzolsulfosäure mit schmelzendem Kali dargestellt hat, hat versucht, die höheren Homologen des Resorcins zu erhalten, indem er die gechlorten Toluolsulfosäure und Benzylsulfosäure in derselben Weise behandelte. Merkwürdiger Weise ist er anstatt zu den Homologen des Resorcins zu den Säuren gelangt.

Als er das Monochlorxylo mit Schwefelsäure und dann mit schmelzendem Kali behandelte, hat er Kresylsäure erhalten, die in kaltem Wasser wenig, mehr in heißem löslich ist, mit Eisenchlorid eine violette Färbung giebt und bei 148° schmilzt (Kolbe und Lautemann 152°). Sie sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Es muss angenommen werden, dass beim Behandeln von Chlorxylo  $C_6H_3Cl(CH_3)_2$  mit Schwefelsäure der Körper  $C_6H_3ClCH_3CH_2SO_3H$  gebildet worden ist. Durch Einwirkung des schmelzenden Kalis sind das Chlor und der Schwefelsäurerest  $SO_3H$  zuerst durch Hydroxyl  $OH$  ersetzt worden und so der Körper  $C_6H_3OHCH_3CH_2OH$  gebildet, der dann durch das Kali oxydiert wird mit Bildung der Cresotinsäure  $C_6H_3OHCH_3CO_2H$ .

Als das gechlorten Toluol derselben Reaction unterworfen wurde,

wandelte es sich in analoger Weise in Salicylsäure um. Der Schmelzpunkt wurde bei  $150^{\circ}$  statt  $158^{\circ}$  gefunden. Eine andere synthetische Säure, durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumphenylat erhalten, hatte denselben Schmelzpunkt. Ueberdies giebt die Säure mit Eisenchlorid die violette Färbung und krystallisiert in feinen Nadeln.

Hr. Cloëz hat sich mit der Zusammensetzung der Salze beschäftigt, welche man beim Glühen der Wolfvette erhält. Nach Hrn. Maunené enthält diese Salzmasse nicht eine Spur von Natron; Hr. Cloëz hat immer Natron in wechselnden Mengen darin gefunden. Wenn das Futter viel Natron enthielt, so enthielt das Fett gleichfalls mehr. So z. B. hat das Fett der an der Meeresküste gezogenen Schafe (*Prés salés*) 131 Thl. Natron auf 1000 Thl. Kali gegeben, weiter im Lande 33 Thl. auf 1000, im Innern 36 auf 1000. Die Salzmasse des menschlichen Schweißes enthält 530 Thl. Natron gegen 1000 Thl. Kali. Die Salzmasse verschiedener Pflanzen enthält sehr wechselnde Mengen Natron und Kali, je nach den Umständen des Wuchses; so z. B. enthält die Salzmasse des Meerkohles (*Crambe maritima*), am Strande gewachsen, Natron und Kali in dem Verhältniss von 960 : 1000, dagegen in Paris gezogen, nur in dem Verhältniss von 89 : 1000. Uebrigens besteht die einzige gute Methode zur Trennung des Kalis vom Natron nach Hrn. Cloëz in der Anwendung von Platinchlorid. Um das Natron aus den Rückständen nach der Fällung des Kaliumplatinchlorids zu extrahieren, muß man das Gemisch von Chlorüren in Sulfate überführen und glühen; es läßt sich das Natron sulfat durch Wasser viel leichter ausziehen als das Chlorür.

In der Sitzung der Akademie vom 24. Mai war der einzige interessante chemische Gegenstand eine Notiz des Hrn. Carré über das Copiren von Manuscripten durch die Presse. Die einige Jahre alten Manuscripte gestatten diese Operation nicht, aber man kann sie dadurch wieder dazu geeignet machen, daß man sie mit verdünnter Salzsäure benetzt. Wenn die Manuscripte zu alt sind, ist es aber auch mit Hülfe dieses Kunstgriffes nicht mehr möglich, sie wiederherzustellen. Man hat so ein Mittel, durch welches alte Handschriften wieder erkennbar sind und von denen unterschieden werden können, die Erzeugnisse der Arbeit eines modernen Fälschers sind. Hr. Chasselas erbot sich sofort einige Documente, die in seinem Besitz und seit langer Zeit Gegenstand eines heftigen Streites sind, dieser Probe zu unterwerfen.

## 95. E. Meusel, aus London am 22. und 25. Mai.

Die am 12. Mai abgehaltene Sitzung der „royal society“ wurde zum grossen Theil durch eine Discussion über die Wärme des menschlichen Körpers ausgefüllt. Von chemischem Interesse war eine vorläufige Mittheilung von Matthiessen und Wright über ein eigenthümliches Verhalten des Morphins. Mit Salzsäure behandelt, liefert Morphin kein Chlormethyl, wie Narcotin, sondern durch Verlust von einem Molekül Wasser eine neue Base, deren heftiges Brechen erregende Eigenschaft bereits die Aufmerksamkeit der Mediciner auf sich gezogen hat. Längere Berührung des neuen Körpers genügt schon, um Brechen hervorzurufen, und obwohl die Wirkung eine so starke und schnelle ist, soll doch keine narkotische Wirkung damit verbunden sein.

In der Soirée der „royal society“ war ein neuer Polarisationsapparat ausgestellt; die veränderte Stellung einer Linie im Spectroskop diente zur quantitativen Bestimmung der optischen Drehkraft.

In der „chemical society“ zeigte Field ein grosses Stück Keramohalit von einem neuen Fundort in Peru vor.

Perkin besprach die Chlorsubstitutionen des Sumpfgases. Durch Einwirkung von Wasserstoff auf Chloroform war von ihm vor einiger Zeit Dichlormethyl erhalten worden, das gegen  $10^{\circ}$  höher kochte als das von Regnault beschriebene. Um zu sehen, ob wirklich eine Isomerie vorliege, wurde Monochlormethyl (aus Methylalkohol mit Salzsäure dargestellt) gleichzeitig mit Chlor durch eine lange Röhre gesandt. Die Producte wurden in Eisessig condensirt und durch Fraktioniren ein Dichlormethyl getrennt, das bei  $41^{\circ}$  siedet.

Derselbe Chemiker theilte auch Versuche mit über die Behandlung des Mono-, Di- und Trichlormethyls mit Kali unter gleichen Bedingungen; von allen gab das Chloroform am leichtesten Chlor ab.

Schorlemmer sandte eine Notiz über die unterschwefligsauren Salze ein, in welcher gegenüber der Ansicht Odling's die Formel  $M^2S^2O^3$  vertheidigt war.

In No. 7 dieser Berichte führte ich an, wie Odling, veranlaßt durch die Fluoreszenzbeobachtungen von Stokes, sich die Basis dieser Salze an Schwefel, nicht an Sauerstoff gebunden denkt. Von den damals zu Gunsten der Ansicht vorgebrachten chemischen Argumenten erwies Schorlemmer das wichtigste (dass unterschwefligsaur. Salze nicht ohne Wasser existiren könnten), als unrichtig und zeigte außerdem an mehreren Zersetzungen die Berechtigung der früheren Formel. Odling erklärte die letzteren auch nach seiner Auffassung und hielt mit Hinweis auf die früher erwähnten Doppelsalze und die hohe Temperatur, die zum Austreiben des letzten Moleküls Wasser aus unterschwefligsauren Salzen erforderlich ist, die Frage noch für eine offene.

In der vorhergehenden Sitzung der „chem. soc.“ verlas zuerst der Präsident eine Petition der chemischen Gesellschaft an die englische Regierung um Einführung der Chemie wie der gesammten Naturwissenschaften als Unterrichtsgegenstand in Schulen.

Hierauf hielt L. Bell eine Vorlesung über die „Chemie des Hochofens“.

Der Vortragende verwarf die von Tunner wie von Ebelman gemachte scharfe Eintheilung des Hochofens in die Zonen der verschiedenen chemischen Reactionen, da dieses Gleichheit und gleichmässiges Sinken der Erzstücke voraussetzte. Nachdem er auf die Fehlerquellen ebengenannter Chemiker aufmerksam gemacht hatte, besprach er den Reductionsproces des Eisenoxyds. Nach seinen Versuchen desoxydirt Kohlenoxyd die Eisenerze bei viel niederer Temperatur, als bis jetzt angenommen wird. Beimischung von Stickstoff beeinträchtigt die Reduction durch Kohlenoxyd nicht.

Die Aufnahme von Kohlenstoff soll nach Bell bereits bei einer Temperatur beginnen, die wenig über dem Schmelzpunkt des Bleis liegt, zu einer Zeit, wo kaum Reduction stattgefunden hat.

Nur die Analysen entweichender Hochofengase hält er für schlussberechtigend; Gase, aus dem Innern erhalten, variieren zu sehr, selbst von möglichst gleicher Höhe gezogen, je nachdem sie zuletzt mit Eisenoxyd oder mit Kohle in Berührung waren. An einem Beispiel wurde erläutert, wie eine bekannte Beschickung des Hochofens ein Gasgemisch liefert, dessen Verhältnisse und Quantität mit der theoretischen Berechnung fast genau übereinstimmen.

Hieran schloss sich eine eingehende Betrachtung des heißen Gebläses; zum ersten Mal war die Theorie desselben mit Zahlen dargestellt.

Zu Ende der Sitzung stellte Ch. Roberts ein nettes Experiment an über die Bewegung des Palladiums, bervorgebracht durch Beladen mit Wasserstoff und nachheriges Entziehen desselben. Schon kurz nach Veröffentlichung der Graham'schen Arbeit benutzte Roberts dasselbe in der „royal institution“ als Vorlesungsversuch.

Ein gekrümmter Palladiumstreifen am Zinkpol erweitert seine Spannung durch Wasserstoffocclusion, beim nachherigen Stromwechsel zieht sich das Metall durch die Entfernung des Wasserstoffs zusammen. Ein angebrachter Zeiger hilft der Veranschaulichung. Eigenthümlich gedrehte Formen entstehen durch zwei Palladiumplatten, von denen die eine Wasserstoff aufnimmt, während gleichzeitig der anderen früher angelagerter Wasserstoff entzogen wird.

## Mittheilungen.

### 96. M. Berthelot: Einwirkung des Kohlenoxychlorids auf Kohlenwasserstoffe.

Ich habe die Versuche des Hrn. Harnitz-Harnitzky zu wiederholen versucht, welche sich auf die Reactionen zwischen den Kohlenwasserstoffen und dem Kohlenoxychlorid beziehen, ohne daß es mir gelungen ist, sie zu bestätigen. Das reine Kohlenoxychlorid verbindet sich weder mit Formen, noch Aethylen, noch Acetylen, noch mit Benzol, weder in der Kälte, noch bei 100, 200 und 400°, selbst nicht, wenn die Einwirkung längere Zeit und im Sonnenlichte stattfindet. Die Messungen und Analysen beweisen, daß gar keine Reaction vor sich gegangen ist. Die Reaction findet auch nicht zwischen Kohlenoxychlorid und entstehendem Benzol statt (aus Acetylen in Dunkelrothglühhitze etc.). — Ein Gemisch von Kohlenoxychlorid mit Chlor oder Kohlenoxyd oder Wasserdämpfen hat auf diesen Kohlenwasserstoff in der Kälte ebenfalls nicht eingewirkt (abgesehen von der besonderen Wirkung des Chlors). Dasselbe negative Resultat wurde mit Gemischen von Chlor, Kohlenoxyd und Benzol, Aethylen, Formen erhalten, gleichviel ob im diffusen oder directen Sonnenlicht, in der Kälte oder im Dampfe von siedendem Benzol gearbeitet wurde (mit oder ohne Zusatz von Jod). Endlich habe ich genau die Vorschrift des Verfassers befolgt, ohne ein besseres Resultat zu erhalten. Diese Versuche wurden im September 1868 gemacht.

Bevor ich die Einzelheiten derselben publiciren wollte, habe ich mich bei den Pariser Chemikern erkundigt und Niemanden gefunden, der in dieser Richtung glücklicher als ich gewesen wäre. Ich möchte wohl wissen, ob andere Chemiker persönlich und mit Erfolg die Versuche des Hrn. Harnitz-Harnitzky wiederholt haben; es wäre dann zu wünschen, daß die Bedingungen veröffentlicht würden, unter welchen Resultate erlangt werden.

Für die nächste Sitzung (14. Juni) sind folgende Verträge angekündigt:

1. C. Scheibler: Ueber eine im Safte der Zuckerrüben vorkommende Pflanzenbase.
2. V. Meyer: Ueber die Dicarbonsäure des Schwefels.

## Sitzung vom 14. Juni.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocols der vorigen Sitzung werden gewählt:

die Herren: 1) als einheimische Mitglieder

Gordon aus New-York } Berlin.  
G. Hülsberg, Apotheker }

die Herren: 2) als auswärtige Mitglieder

E. Caventou, Paris.  
K. O. Čech, Dr. phil., Prag.  
F. Geromont, Assistent am Polytechnicum, München.  
C. Hell, stud. chem., München.  
F. Hoppe-Seyler, Professor, Tübingen.  
L. Janke, Dr. phil., München.  
J. Lehmann, Professor, München.  
Carl Skine, Chemiker, Czakowitz bei Prag.  
C. Stölzel, Professor, München.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Due Memorie del Signor E. Paterno  
(Estratti dal Giorn. di Scienze Naturali ed Econ. Vol. V.  
1869, Palermo).

Prof. R. Wagner: Jahresbericht der technischen Chemie  
für 1868.

Dr. E. Jacobsen: Chemisch-technisches Repertorium für 1868,  
zweite Hälfte.

Der Präsident begrüßt als Guest den Hrn. Prof. de Koninck  
aus Lüttich, welcher der Sitzung beiwohnt.

## Vorträge.

97. E. Erlenmeyer: Ueber das Halhydratwasser.

Graham hat zuerst (Ann. 13, 144) darauf aufmerksam gemacht,  
dass die schwefelsauren Salze der Magnesia, des Zinkoxyds, Eisen-  
oxyduls, Kupferoxyds, Nickel- und Cobaltoxyduls neben Krystallwasser

eine gewisse Menge Wasser enthalten, das zu ihrer Constitution gehört. Er nannte es basisches Wasser, deutete aber schon darauf hin, dass es durch Salze vertretbar sei.

Später (Ann. 20, 141) bezeichnete er es als salinisches Wasser und unterschied es von dem basischen, insofern jenes durch Salze, dieses durch Basen ersetzt werden könne.

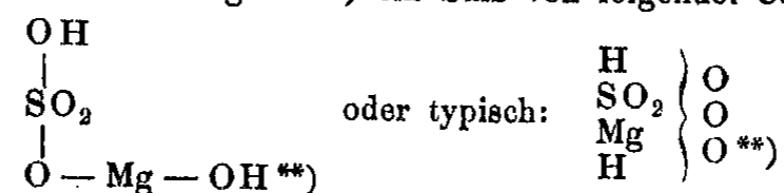
Im Jahre 1838 hat J. v. Liebig (Ann. 26, 144, Anm.) dasjenige Wasser in Salzen, welches nach Graham durch Äquivalente von anderen neutralen Salzen abgeschieden und vertreten werden kann, „Halhydrat-wasser“ genannt. Dieser Name hat sich denn auch eingebürgert.

Bei den modernen Chemikern scheint aber das Halhydratwasser aus der Mode gekommen zu sein; man spricht wenigstens schon seit der Aufstellung der Typentheorie nur sehr ungern davon.

Dass ein Unterschied zwischen Krystallwasser und Halhydratwasser existirt, unterliegt wohl kaum einem Zweifel, worin aber dieser Unterschied beruht, das lässt sich mit den bisherigen Anschauungen über die Constitution der Salze mit Halhydratwasser nicht auseinandersetzen.

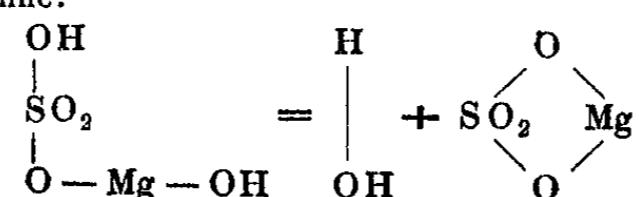
Ich bin durch theoretische und experimentelle Studien zu der Annahme geführt worden, dass die Halhydratwasser enthaltenden Salze nicht neutrale Salze in dem gewöhnlichen Sinne, sondern einerseits saure, andererseits basische Salze sind, d. h. Salze, welche sowohl an der Basis, als an der Säure Hydroxyle enthalten, die noch nicht zur Anhydridbildung (Neutralisation) gelangt sind.

So ist z. B. nach meiner Annahme die ihres Krystallwassers beraubte schwefelsaure Magnesia \*) ein Salz von folgender Constitution:



oder dualistisch  $\text{HO SO}_3$ ,  $\text{SO}_3\text{MgO}$ ,  $\text{Mg OHO}$  (d. i. eine Verbindung von freier Schwefelsäure, neutraler schwefelsaurer Magnesia und Magnesiahydrat).

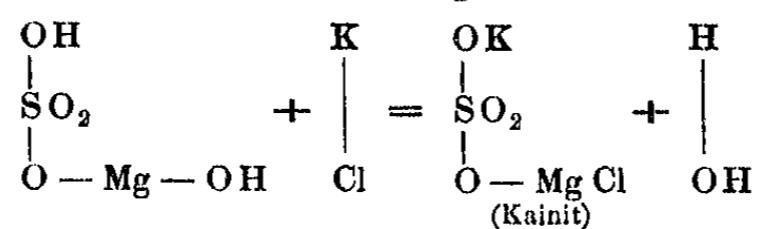
Wenn das Halhydratwasser durch Temperaturerhöhung ausgetrieben wird, so entsteht folgender Reaction gemäss ein neutrales Salz im gewöhnlichen Sinne:



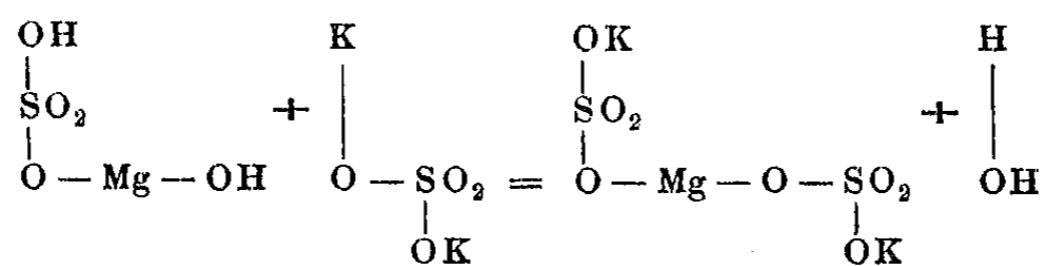
\*) Wahrscheinlich gehört hierher der Kieserit.

\*\*) Vergleichbar der Sulfoglycolsäure Simpson's (Ann. 112, 146).

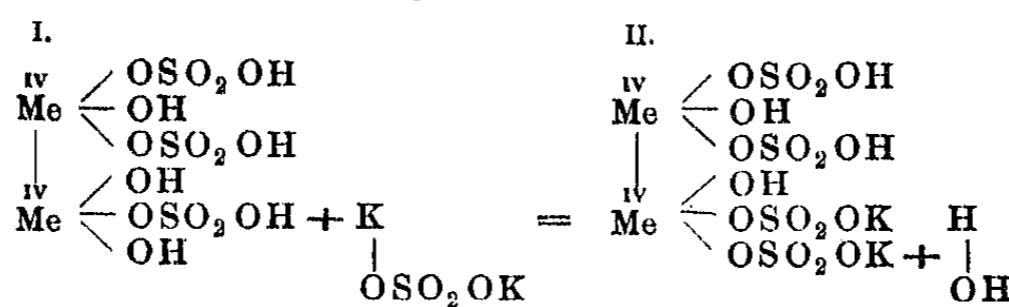
Wenn das Halhydratwasser durch ein Salz ausgeschieden und vertreten wird, so geschieht dies in folgender Weise:



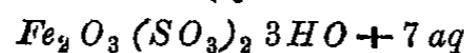
oder



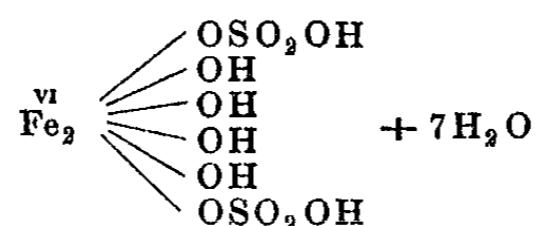
Auch die schwefelsaure Thonerde mit ihren Analogen (I) und die Alaune (II) halte ich für Halhydratwasser führende Salze:



Der Fibroferrit von Field (Qu. J. chem. soc. 14, 156):



ist ein Salz, das Basenhydrat- und Halhydratwasser enthält:



etc. etc.

Ich behalte mir vor, an einem anderen Orte über Säuren-, Basen- und Halhydrate, sowie über meine diese Verbindungen betreffenden experimentellen Untersuchungen Ausführliches zu berichten.

Chemisches Laboratorium der polyt. Schule zu München,  
den 2. Juni 1869.

98. C. Scheibler: Ueber das Betain, eine im Safte der Zuckerrüben (*Beta vulgaris*) vorkommende Pflanzenbase.

Im Jahre 1866 kündigte ich an\*), dass im Saft der Zuckerrüben eine Pflanzenbase enthalten sei, welche wegen ihrer grossen Löslichkeit sich besonders in den Melassen angehäuft vorfinde und aus diesen leicht in grösserer Menge erhalten werden könne.

Meine bald darauf erfolgende Uebersiedelung von Stettin nach Berlin, die Einrichtung eines Laboratoriums hierselbst, sowie andere Berufsgeschäfte gestatteten mir längere Zeit hindurch nicht die begonnenen Arbeiten fortzusetzen, so dass es mir jetzt erst möglich ist weitere Nachrichten über diese Pflanzenbase zu geben.

Ich habe die Base sowohl aus frisch-gepresstem Rübensaft, als besonders auch in grösserer Quantität aus Melasse dargestellt und dabei folgende Methode angewandt:

Frisch gepresster Rübensaft wird stark mit Salzsäure angesäuert, mit einer Lösung von phosphowolframsaurem Natron in geringer Menge versetzt und der entstehende Niederschlag, der coagulirtes Eiweiß, Farbstoffe, Rübenfasern und eine geringe Menge der Base enthält, ohne Zeitverlust sogleich mittelst eines Faltenfilters entfernt. Dem Filtrate setzt man dann eine neue Quantität des Fällungsmittels zu und lässt 8 bis 10 Tage stehen. Es scheidet sich an den Gefäßwänden und am Boden allmählich ein krystallinischer Niederschlag ab, von dem man, wenn die Ausscheidung nicht mehr zunimmt, die Flüssigkeit decantirt. Den Niederschlag spült man mit wenig Wasser ab und behandelt ihn mit Kalkmilch, wodurch unlöslicher phosphowolframsaurer Kalk entsteht, während das Betain in Lösung geht. Diese wird abfiltrirt, der Rückstand ausgewaschen und aus dem Filtrate der gelöste Kalk durch Kohlensäure entfernt. Beim Abdampfen der kalkfreien Lösung erhält man alsdann das unreine Betain, welches beim Umkristallisiren aus starkem Alkohol, worin ein flockiger Körper und mitgefällte Kalisalze ungelöst bleiben, in Krystallen erhalten wird, die sich mit Thierkohle leicht vollkommen reinigen lassen.

Verwendet man Melasse zur Darstellung des Betaïns, so versetzt man die mit etwa 2 Volumtheilen Wasser verdünnte und stark mit Salzsäure angesäuerte Lösung derselben zunächst mit einer nur geringen Menge des Fällungsmittels, wodurch man einen ersten Niederschlag erhält, der hauptsächlich Farbstoffe und Unreinigkeiten enthält und zu beseitigen ist. Das Filtrat hiervon liefert dann beim völligen Ausfällen einen zweiten reineren Niederschlag, mit dem man verfährt, wie vorhin beim Rübensaft angegeben wurde.

\*) Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie, Bd. XVI. S. 229; auch Zeitschr. für Chem. Bd. 9. S. 279.

Die zu diesen Fällungen erforderliche phosphowolframsaure Natronlösung erhält man durch Auflösen des sogenannten zweifach-wolframsauren Natrons in gewöhnlicher Phosphorsäure, was unter Wärmeentwickelung erfolgt, und Versetzen der Lösung mit Salzsäure, wodurch eine Fällung entsteht, von der man die klare Lösung, welche das zu benutzende Fällungsmittel ist, abgießt.

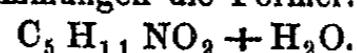
Das Betaïn krystallisiert aus starkem Alkohol in grofsen, schön glänzenden Krystallen, die Krystallwasser enthalten und an der Luft bald zu einem farblosen Syrup zerfließen. Bei 100° C., sowie beim Stehen über Schwefelsäure verwittern die Krystalle, wobei sie alles Wasser verlieren.

In Wasser ist das Betaïn ungemein leicht löslich; die bei 25° C. gesättigte Lösung zeigte ein spec. Gew. = 1.1177 und einen Gehalt an wasserfreier Base von 61.8 pCt.\*). Diese gesättigte Lösung übt auf den polarisierten Lichtstrahl keine Wirkung aus. Das Betaïn reagiert nicht auf Pflanzenfarben, ist geruchlos\*\*) und schmeckt süßlich kührend. Beim Erhitzen bläht es sich auf, entwickelt zuerst den Geruch nach Trimethylamin, dann den nach verbrennendem Zucker und hinterläßt zuletzt eine voluminöse, schwer aber vollständig verbrennende Kohle.

Die Analysen der freien bei 100° C. entwässerten Base, sowohl der aus Rübensaft als der aus Melasse erhaltenen, führten in Ueber-einstimmung mit den Analysen des salzauren Salzes und der Chlorgold-Verbindung zu der folgenden einfachsten Formel:



Für das krystallisierte, nicht getrocknete Betaïn ergibt sich aus den Krystallwasserbestimmungen die Formel:



Das salzaure Salz:  $C_5 H_{11} NO_2$ , HCl und ebenso das schwefelsaure Salz bilden prachtvoll krystallisirende luftbeständige Krystalle; das salpetersaure Betaïn krystallisiert in zerfließlichen Nadeln.

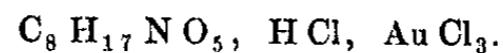
Die Chlorgold-Verbindung  $C_5 H_{11} NO_2$ , HCl,  $AuCl_3$  krystallisiert in schönen dünnen Nadeln oder Plättchen, die in kaltem Wasser schwer, in heißem dagegen leicht löslich sind. Mit Platinchlorid bildet das salzaure Betaïn zwei Verbindungen, die sich vielleicht nur durch einen Gehalt an Krystallwasser unterscheiden. Auch die Chloride des Quecksilbers, Cadmiums und Zinks geben gutkrystallisirende Doppelsalze.

\*) Eine Zuckerlösung von diesem spec. Gew. würde bei genannter Temperatur nur 27.2 pCt. Zucker enthalten, das Betaïn ist also bedeutend (um mehr als das Doppelte) spezifisch leichter als Zucker.

\*\*) Einige der früher von mir (a. a. O.) angegebenen Eigenschaften, als: „alkalische Reaction, moschusähnlicher Geruch etc.,“ fanden sich bei der völlig mit Thierkohle gereinigten Base nicht mehr, sie wurden offenbar durch anhängende Verunreinigungen bedingt.

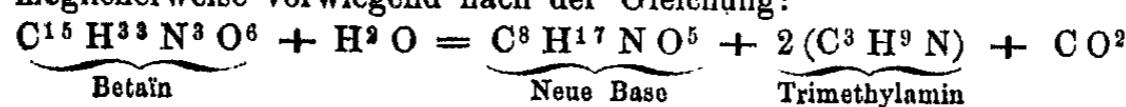
Versuche, das Betaïn mittelst Chromsäure zu oxydiren, führten zu keinem Resultat, es wird von diesem Oxydationsmittel nicht im Geringsten angegriffen oder verändert. Ebenso wenig zeigte concentrirte Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127° C.) beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 200 bis 210° C. eine Einwirkung auf Betaïn, bei 220° C. zersprangen stets die Röhren.

Kocht man das Betaïn mit Kalihydrat und wenig Wasser, so zerlegt es sich in verschiedene Basen, von welchen ich mit Bestimmtheit bis jetzt zwei ihrer Zusammensetzung nach ermittelt habe. Die Zerlegung geht unter Aufschäumen vor sich, wobei Trimethylamin überdestillirt. Sobald die Masse ruhig kocht und die Trimethylaminentwicklung aufhört, lässt man erkalten, verdünnt mit Wasser, übersättigt mit Salzsäure, dampft zur Trockne und extrahirt die rückständige, farblose Salzmasse mit kochendem absoluten Alkohol. Die salzauren Salze der entstandenen nicht flüchtigen Basen gehen in Lösung und werden nach Entfernung des Alkohols für sich gewonnen. Man löst dieselben nochmals in absolutem Alkohol, um etwas Chlorkalium zu entfernen. Beim Ausfällen ihrer Lösung mit Goldchlorid entsteht ein in der Kälte schwerlösliches, schön krystallisirendes Goldsalz, welches sich aus heißem Wasser leicht umkrystallisiren und rein darstellen lässt. Aus den Mutterlaugen krystallisiert beim Verdunsten über Schwefelsäure ein anderes, leichter lösliches, Krystallwasser enthaltendes Salz in grossen Krystallen, die über Schwefelsäure verwittern; ich habe letzteres noch nicht in hinreichender Menge und nicht genügend rein erhalten, um es untersuchen zu können. Die Analysen des zuerst gedachten schwerlöslicheren Goldsalzes führten zu der Formel:



Das bei der Zerlegung mit Kali abdestillirte Trimethylamin wurde in die Platinverbindung übergeführt und diese analysirt, wobei Zahlen erhalten wurden, die mit den theoretisch berechneten gut übereinstimmten. Dass diese flüchtige Base wirklich Trimethylamin und nicht ein Isomeres desselben ist, hat Hr. Prof. A. W. Hofmann die Güte gehabt, unzweifelhaft festzustellen, sowohl durch Ueberführung der Base in Tetramethylammoniumjodid mittelst Jodmethyl, als auch durch das von ihm aufgefundene Unterscheidungsmittel tertiärer Basen von primären und secundären (diese Berichte I. 171), wobei die Base nicht in ein Senföl verwandelt werden konnte.

Das Verhalten des Betaïns gegen Kalihydrat scheint anzudeuten, dass die oben als einfachster Ausdruck der Analysen gegebene Formel vielleicht verdreifacht werden muss, und könnte die Spaltung dann möglicherweise vorwiegend nach der Gleichung:



vor sich gehen, was ich durch weitere Untersuchungen näher festzustellen gedenke.

Das Betaïn ist isomer oder polymer mit einem trimethylirten Glycolamid, mit dem Butalanin, dem Lactamethan u. s. w., sowie auch mit dem in neuester Zeit von Liebreich (diese Berichte, II., 167) dargestellten Oxyneurin. Mit letzterem hat es in vielen Beziehungen grosse Aehnlichkeit, obgleich es mir nicht wahrscheinlich ist, dass es mit demselben identisch ist. Ich hoffe binnen Kurzem eingehendere Untersuchungen über das Betaïn, seine Zersetzungspredkte und die Beziehungen zu seinen Isomeren veröffentlichen zu können und werde dann auch die analytischen Zahlenbelege geben.

**99. C. Scheibler: Zur Analyse der Gold- und Platinsalze organischer Basen.**

Für das Studium der organischen Basen ist meist die Untersuchung der Gold- und Platinsalze derselben von Wichtigkeit. Die metallischen Bestandtheile dieser Salze werden im metallischen Zustande abgeschieden und gewogen, indem man entweder den organischen Bestandtheil und das Chlor durch Glühen entfernt, oder die Metalle mittelst Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle abscheidet, die beim Glühen das reine Metall hinterlassen. Im ersten Falle geht die Substanz verloren, im andern ist eine gleichzeitige Bestimmung des Chlors nicht möglich.

Ich habe nun seit längerer Zeit eine Methode in Gebrauch, bei der sowohl die Substanz erhalten bleibt, als auch die gleichzeitige Chlorbestimmung, welche als Controlle für die Bestimmung des Goldes oder Platins, sowie zur Vervollständigung der Analyse von Nutzen ist, sich ausführen lässt.

Diese Methode besteht darin, dass man eine abgewogene Quantität des Gold- oder Platinsalzes in Wasser löst oder bei schwer löslichen Verbindungen nur darin suspendirt und mit metallischem Magnesium in Berührung bringt, wobei das Gold oder Platin im metallischen Zustande unter Wasserstoffentwicklung gefällt wird. Man operirt in der Kälte, oder bei schwerlöslichen Salzen auf dem Wasserbade; man kann auch die Flüssigkeit ansäuern, jedoch mit einer Säure, die nicht Salzsäure sein darf, falls man neben dem Metall noch eine Chlorbestimmung vornehmen will. Zur Abscheidung der Metalle verwendet man am besten das im Handel vorkommende Band-förmige Magnesium, welches hinreichend rein ist.

Die mittelst Magnesium abgeschiedenen Metalle lassen sich leicht durch Decantation durch ein Filter auswaschen; ist dies geschehen,

so beseitigt man die Filtrate welche zur Chlorbestimmung dienen, und wäscht das Metall dann nochmals mit Wasser, dem Salzsäure zugesetzt ist, um überschüssiges Magnesium oder etwa gebildetes Magnesiahydrat zu beseitigen. Zuletzt bringt man das Metall vollständig auf das Filter, trocknet, glüht und wägt. Die Resultate sind völlig genau, während man bei den oben gedachten Methoden leicht Verlust durch Schäumen und Spritzen, oder ein zu grosses Gewicht durch Einschluß von Kohle erhalten kann u. dgl. m.

Die Benutzung des Magnesiums, namentlich zur Ermittelung von Metallen bei gerichtlich chemischen Untersuchungen, wurde übrigens schon von Roussin und Comaille (Fresenius Zeitschrift für analyt. Chem. Bd. 6 S. 100) empfohlen.

100. C. Scheibler: Vorläufige Notiz über das Vorkommen einer mit der Asparaginsäure homologen neuen Säure in den Melassen der Rübenzuckerfabriken.

Vor 3 Jahren nahm ich Veranlassung, eine ältere, bis dahin nicht bestätigte Angabe Rossignon's, nach welcher in den Zuckerrüben Asparagin, und zwar mitunter bis zu 2 und 3 Procent enthalten sein sollte\*), einer Prüfung zu unterwerfen. Es gelang mir hierbei zwar nicht, aus frischen Rübensaften das Asparagin in unverändertem Zustande zu isoliren, wofür übrigens auch von Rossignon keine Methode veröffentlicht worden ist, wohl aber konnte ich aus den Melassen das Spaltungsproduct des Asparagins, die Asparaginsäure, in grösserer Menge abscheiden\*\*).

Seitdem habe ich wiederholt aus Rückständen, die bei meinem Verfahren der Zuckergewinnung aus Melasse (Elutions-Verfahren) hinterbleiben, also gleichsam entzuckerte Melasse sind, als dem bequemsten und ergiebigsten Material hierfür, Asparaginsäure dargestellt.

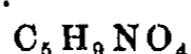
Die von mir neuerdings benutzte Methode zur Abscheidung der Asparaginsäure aus Melasse beruht darauf, daß das in wässriger Lösung mittelst basisch-essigsaurem Blei gefällte basisch-asparaginsaure Blei in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist, durch Alkohol aber aus der Lösung gefällt wird. Gießt man daher die Lösung der Melasse unter Umrühren in eine im Ueberschuss vorhandene Lösung von basisch essigsaurem Blei, filtrirt den aus Chlorblei, schwefelsaurem Blei und verschiedenen organisch sauren Bleisalzen bestehenden Nieder-

\*) M. s. eine Notiz Dubrunfaut's, Compt. rend. XXXII, 875, auch Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 58, S. 508.

\*\*) Zeitschr. für Rübenzucker-Industrie, Bd. 16, S. 225; auch Zeitschr. für Chemie, Bd. 9, S. 278.

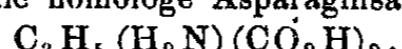
schlag ab und versetzt das Filtrat mit starkem Alkohol in genügender Menge, so erhält man einen voluminös-flockigen Niederschlag, der rasch etwas körnig wird und zusammenschrumpft. Man lässt denselben absitzen, decantirt, wäscht einmal mit Weingeist, dann ein- oder zweimal mit Wasser; vertheilt ihn in Wasser und zerlegt mit Schwefelwasserstoff. Das kochend vom Schwefelblei getrennte Filtrat liefert beim Eindampfen nach einigen Tagen rohe Asparaginsäure, die man durch Ausbreiten auf porösen Steinen oder Thonplatten von der Mutterlauge befreit, dann mit Alkohol auskocht und schliesslich mit Thierkohle reinigt.

Die so in den beiden letzten Jahren gewonnene Säure zeigte in allen äusseren Eigenschaften, dem optischen Verhalten etc. eine so vollständige Uebereinstimmung mit der früher (1866) erhaltenen, sowie mit einer aus käuflichem Asparagin dargestellten, dass ich Anfangs an der Identität beider nicht zweifelte, bis wiederholte Analysen zeigten, dass die Säure aus Melassen der Jahre 1867 und 68 eine procentische Zusammensetzung hat, welche zu der Formel der nächst höheren Homologen der Asparaginsäure:

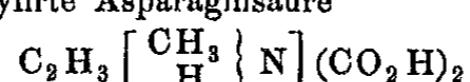


führt.

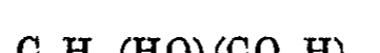
Ob ich wirklich die homologe Asparaginsäure:



oder nur eine methylirte Asparaginsäure



in Händen habe, hoffe ich bald entscheiden zu können. Erstere müfste bei der Einwirkung salpetriger Säure eine der Aepfelsäure homologe Säure:



welche möglicherweise mit der Carius'schen Citramalsäure identisch, oder wahrscheinlicher die „optisch-active“ Modification derselben ist, liefern; letztere wird man jedenfalls künstlich (wohl als inactive Modification) aus dem Monobrombernsteinsäureäther bei der Einwirkung von Methylamin erhalten können.

Ueber eingehende, in Angriff genommene Versuche in der hier angedeuteten Richtung behalte ich mir vor, in nächster Zeit Mittheilung zu machen.

#### 101. V. Meyer: Ueber die Dicarbonsäure des Schwefels.

Die grosse Mannichfaltigkeit der mehrwerthigen organischen Radikale, welche mit der Carboxylgruppe in Verbindung treten können, also Polycarbonsäuren bilden, führte mich zu der Frage, ob auch die

Atome der mehrwerthigen Elemente ihre freien Affinitäten durch Carboxyl sättigen und entsprechende mehrbasische Säuren bilden können.

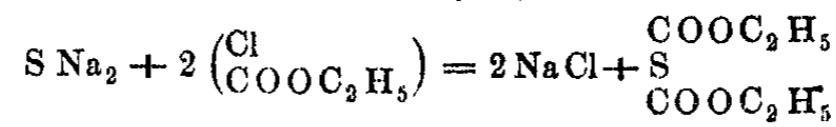
Sauerstoff und Schwefel könnten Dicarbonsäuren von der Zusammensetzung:



bilden, Stickstoff, Kohlenstoff u. a. analog constituirte Tri- und Tetracarbonsäuren.

Wenn auch die Existenz derartiger Säuren im freien Zustande von vorn herein unwahrscheinlich ist, so konnte man doch die Aether derselben für existenzfähig halten und ich habe die Frage zunächst für den Schwefel zu beantworten gesucht, bei welchem ich meine Vermuthung völlig bestätigt gefunden habe.

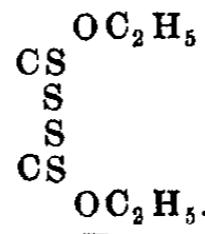
Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther (welcher ja als die Chlorverbindung des äthylirten Carboxyls zu betrachten ist) auf eine alkoholische Lösung von Natriumsulfid werden die beiden Na-Atome des letzteren durch die Gruppe  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  ersetzt und man erhält den Aethyläther der Dicarbonsäure des Schwefels:



welche ich als Dicarbothionsäure bezeichne.

Die Reaction verläuft in 2 Phasen; zuerst wird nur ein Theil des angewandten Chlorkohlensäureäthers zersetzt und höchst wahrscheinlich das Salz  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ | \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \text{Na}$  (äthylmonosulfocarbonsaures Natron) gebildet, welches sich mit einem zweiten Molekül Chlorkohlensäureäther in den Aether der zweibasischen Säure umsetzt.

Der neue Aether steht in einem einfachen Verhältnisse zu dem durch Einwirkung von Jod auf xanthogensaure Salze erhaltenen Aethyl-bioxysulfocarbonat:

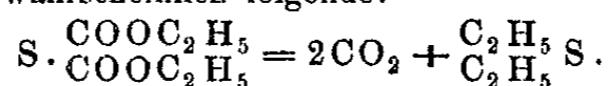


Denkt man sich in diesem Körper die beiden äusseren Schwefelatome durch Sauerstoff ersetzt, so erhält man eine Verbindung, zu welcher sich der neue Körper verhält, wie das Einfach Schwefeläethyl zum Zweifach Schwefeläethyl:



Der Dicarbothionsäure-Aethyläther wird aus der alkoholischen Lösung abgeschieden, indem man Wasser hinzufügt, ohne von dem ausgeschiedenen Kochsalz abzugießen. Er bildet ein farbloses Öl von charakteristischem, nicht sehr starkem Geruche, das bei ungefähr  $180^{\circ}$  siedet; ein geringer Theil scheint jedoch bei der Destillation Zersetzung zu erleiden, es hinterbleibt ein unbedeutender kohlinger Rückstand und das Destillat riecht schwach nach Schwefeläthyl.

Salze der neuen Säure konnte ich nicht darstellen; mit Barytwasser und alkoholischer Kalilösung liefert der Aether Barium- und Kaliumcarbonat, während die Flüssigkeit den durchdringenden Knoblauchgeruch des Schwefeläthyls annimmt; demnach ist die Zersetzung durch Alkalien wahrscheinlich folgende:



Ich bin mit der näheren Untersuchung des Aethers, sowie mit Versuchen beschäftigt, welche die Darstellung der Polycarbonsäuren anderer Elemente, namentlich der Dicarbonsäure des Sauerstoffs und der Tricarbonsäure des Stickstoffs zum Ziele haben.

102. Aug. Horstmann: Ueber veränderliche Dampfdichten.

Aus Spannkraftsbestimmungen zog ich vor Kurzem\*) den Schluss, dass die Dampfdichte des Salmiaks mit abnehmender Temperatur und verminderter Druck wächst. Ich habe inzwischen Versuche ange stellt, welche diese Folgerung zu bestätigen scheinen. Die Dichte des Salmiaks ist bei  $300^{\circ}$  unter einem Druck von  $40-60^{\text{mm}}$  grösser als bei  $360^{\circ}$  unter gewöhnlichem Druck. Meine Resultate sind jedoch, wie bei der Schwierigkeit solcher Versuche begreiflich, ziemlich schwankend, so dass ich sie nicht zu weiteren Schlüssen benutzt haben würde, wenn nicht Wurtz\*\*) für das Phosphorchlorid dasselbe Ver halten mit Bestimmtheit nachgewiesen hätte. Die Dichtigkeit dieses Körpers erreicht unter geringem Partialdruck bei niedrigen Temperaturen genommen fast den Werth, welcher von der Molekularformel  $\text{PCl}_5$  gefordert wird.

Die nachfolgenden Bemerkungen beziehen sich vorzüglich auf das Phosphorchlorid. Ich halte sie für den Salmiak nur aufrecht, soweit es die Analogie fordert.

Das Phosphorchlorid zerfällt bei dem Verdampfen, wie alle Verbindungen vom Typus des Salmiaks. Seine Dampfdichte ist gegen  $300^{\circ} = 109,7$  (diejenige des Wasserstoffs = 2 gesetzt), wie sie einem

\*) Diese Berichte Jahrg. II. 187.

\*\*) Ibid. 162.

Gemisch von  $\text{PCl}_3$  und  $\text{Cl}_2$  zukommt. Die schon von Cahours beobachtete Zunahme der Dichte bei niedrigen Temperaturen erklärt sich in einfachster Weise durch die Annahme, dass ein wachsender Theil der  $\text{PCl}_5$  Molecule unzersetzt bleibt. Diese Ansicht jedoch, nach welcher man es mit einem Dampf im Dissociationszustand zu thun hat, wird von denjenigen Chemikern nicht getheilt, welche den Elementen der Stickstoffgruppe eine unveränderliche Dreiwerthigkeit zuschreiben und das Phosphorchlorid als sog. molekulare Verbindung auffassen. Es gilt als vorzüglichstes Kennzeichen für die molekulare Bindung, dass sie bei dem Uebergang in den Gaszustand aufgehoben wird. Die Existenz gasförmiger Molecule von der Formel  $\text{PCl}_5$  wäre somit ein Beweis für die Fünfwerthigkeit des Phosphoratoms. Zur Erklärung der veränderlichen Dampfdichte erinnert man sich deshalb, dass die Dämpfe erst in einiger Entfernung über dem Siedepunkt sich wie vollkommene Gase verhalten. Man schreibt dem Gemisch von Phosphorchlorür und Chlor eine Eigenschaft in auffallend hohem Maße zu, welche man, wenn auch mit Ausnahme der Essigsäure und weniger ähnlicher Körper, in viel geringerem Grade bei den meisten flüchtigen Substanzen beobachtet hat.

Es wäre leicht zu entscheiden, ob der Dampf des Phosphorchlorid sich im Dissociationszustand befindet oder ein unvollkommenes Gas ist, wenn man den vollständigen Verlauf der Curve, welche die Veränderlichkeit der Dichte darstellt, bestimmen könnte. Es müfste diese Curve im ersten Falle eine Z-förmige Gestalt besitzen, wie bei dem Bromwasserstoff Amylen, und sich zwei geraden Linien nähern, welche den Dichten  $\text{PCl}_5 = 219,5$  für niedere und  $\frac{\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2}{2} = 109,7$  für hohe Temperaturen entsprechen. Für ein unvollkommenes Gas fällt die Grenze für niedrige Temperaturen weg, die Dichte kann unter Umständen stetig wachsen bis zur vollständigen Verflüssigung.

Wie ich gezeigt habe\*), schliessen sich die vorhandenen Daten für Phosphorchlorid einer Curve an, wie sie für einen Dampf im Dissociationszustand gefordert wird, sie sind jedoch nicht vollständig genug, um beweisend zu sein. Aus dem Verhalten des Dampfes gegen Druck lässt sich aber ein weiteres Argument dafür herleiten, dass man es nicht mit einem unvollkommenen Gase zu thun hat.

In allen Fällen, wo die Veränderlichkeit der Dampfdichte mit Sicherheit auf einen unvollkommenen Gaszustand zurückgeführt werden kann, wird das abnorme Verhalten vermindert und zum Verschwinden gebracht durch Ermässigung des (absoluten oder Partial-) Druckes selbst, wenn gleichzeitig die Temperatur so weit erniedrigt wird, als es die Dampfspannung zulässt.

\*) Diese Berichte Jahrgang I. 218.

Es stützt sich diese Behauptung auf die Versuche von Regnault\*) und von Playfair und Wanklyn\*\*) über die Dichte von Dämpfen, die mit permanenten Gasen gemischt sind, und von Herwig\*\*\*) über das Verhalten der Dämpfe unter verminderterem absolutem Druck. Herwig fand eine Abnahme der Dichte mit dem Druck selbst für gesättigte Dämpfe, für Dämpfe also, welche bei bestimmtem Druck die möglichst niedrige Temperatur besitzen, und sich folglich unter den ungünstigsten Umständen befinden, da im Allgemeinen die abnormalen Dichten mit sinkender Temperatur zunehmen. Es ist diese Erfahrung im Einklang damit, daß die Dichte gesättigter Dämpfe, wie sie aus der Verdampfung der Wärme und der Dampfspannung sich berechnen lässt, ebenfalls mit Druck und Temperatur abnimmt, bei allen Substanzen, für welche Regnault's Beobachtungen die nötigen Zahlenwerthe geliefert haben.

Dazu kommen noch die bekannten Versuche von Cagniard de la Tour und Andern, welche zeigen, daß durch verstärkten Druck, trotz jeder Temperaturerhöhung, die abnorme Dichte der Dämpfe fast beliebig gesteigert werden kann.

Im Ganzen erstrecken sich die Beobachtungen, welche für meine erste These sprechen, über Dämpfe von Wasser, Alcohol, Aether, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff und Chloroform.

Die Dissociation eines Dampfes wird, wie alle unzweideutigen Versuche beweisen, durch Temperaturerniedrigung verringert, und aufgehoben, selbst wenn der Gaszustand bei der niedrigeren Temperatur durch bedeutende Druckermäßigung herbeigeführt werden muß. Es wird dieser Satz von vielen Chemikern für selbstverständlich gehalten, und er bestätigt sich durch tägliche Erfahrung, wenn durch Destillation mit Wasserdampf, im Kohlensäurestrom oder im luftverdünnten Raume eine Zersetzung verhütet wird. Man muß sich vorstellen, daß in solchen Fällen die in Folge der Druckverminderung sinkende Siedetemperatur die Zersetzungstemperatur überholt.

Mit abnehmender Dissociation muß die Dampfdichte wachsen. Leicht zersetzbare Körper zeigen manchmal mit Luft gemischt bei genügend niedriger Temperatur normale Dichte, wie z. B.  $\text{NO}_3\text{H}$ .

Bei der Unteralpetersäure lässt sich die Zersetzung nicht vollständig verhüten, gleichwohl vermindert sie sich, wie die wachsende Dichte zeigt, mit Abnahme der Temperatur unter geringerem Druck. †)

Der Dampf des Phosphorchlorid verhält sich wie die Unteralpeter-

\*) Mémoires de l'Acad. XXVI, 701.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. CXXI, \*101; CXXII, 245.

\*\*\*) Sitzungsberichte der niederrheinischen naturhistorischen Gesellschaft in Bonn. 1868. \* S. 72 u. 88.

†) Zeuner, Mech. Wärmetheorie, S. 289.

säure. Er ist nicht ein unvollkommenes Gas, sondern ein Dampf im Dissociationszustand, denn seine Dichte nimmt zu mit abnehmender Temperatur und gleichzeitig verminderter Druck. Das Zerfallen scheint jedoch nicht vollständig verhindert werden zu können.

Es steht freilich dieser meiner Beweisführung der Essigsäuredampf im Wege, dessen Dichte ebenfalls unter den mehrfach genannten Umständen zunimmt.<sup>\*)</sup> Ich stelle diese Thatsache vorläufig zu den unerklärten Ausnahmen, da die Annahme (von Playfair und Wanklyn) eines polymeren Essigsäure-Moleküls, welches mit steigender Temperatur zerfällt, nicht genügend gerechtfertigt erscheint.

#### 103. H. Wichelhaus: Zur Kenntniß der molecularen Verbindungen.

Die interessanten Versuche von Wurtz über die Dampfdichte des sogenannten fünffach Chlorphosphors, bei denen Zahlen gefunden wurden, welche sich der „normalen“ Dichte ( $\text{PCl}_5 = 2 \text{ vol.}$ ) nähern,<sup>\*\*)</sup> haben mich veranlaßt, mich von Neuem mit diesem Körper zu beschäftigen.

Es erscheint mir nicht schwierig, diese Versuche mit der Auffassung, nach welcher die Verbindung des Phosphorchlorids  $\text{PCl}_3$  mit 1 Mol. Chlor eine blos molekulare ist, in Einklang zu bringen, wohl aber nothwendig, diese vielfach ventilirte Frage von einem anderen Gesichtspunkte aus in Erwägung zu ziehen und experimentell zu prüfen.

Da nun Horstmann<sup>\*\*\*)</sup> aus den Wurtz'schen Beobachtungen den sichern Schluß ziehen zu dürfen glaubt, daß es dampfförmige Moleküle  $\text{PCl}_5$  gebe, mithin das Atom des Phosphors fünfwerthig sei, so halte ich es für geboten, meine entgegenstehende Ansicht vorläufig darzulegen, indem ich mir die experimentelle Prüfung derselben vorbehalte.

Die bei der Ueberführung molecularer Verbindungen in Dämpfe auftretenden Erscheinungen liegen auf einem Gebiete, welches bisher kaum betreten worden ist. Es ist zum richtigen Verständniß derselben nothwendig, zu wissen, wie sich Dämpfe gegen feste oder flüssige Körper verhalten; vor Allem ist die Frage zu entscheiden, ob es wahre Auflösungen fester Körper in Dämpfen giebt.

Ein Beispiel wird dies klarer machen.

Wirdestilliren Substanzen, deren Siedepunkte mehrere hundert Grade hoch liegen, ja die für sich allein nicht verflüchtigt werden können, mit Wasserdämpfen, und es läßt sich *a priori* nicht bestimmen, welches

<sup>\*)</sup> Playfair u. Wanklyn. I. c.

<sup>\*\*)</sup> Diese Ber. Jahrg. II., S. 162.

<sup>\*\*\*)</sup> Siehe die vorhergehende Abhandlung.

das Volumen der mit einem hochsiedenden Körper gesättigten Wasserdampfmasse ist; doch sieht man leicht zwei Fälle voraus, die eine unmittelbare Deutung zulassen.

1) Das Volumen ist ebenso groß, wie das des Wasserdampfs allein; in diesem Falle hat man es mit einer wahren Lösung von Substanz in Wasserdampf zu thun: die feste oder flüssige Substanz ist in dem Dampf vertheilt, wie in einer Flüssigkeit, ohne selbst dampfförmig zu sein und ohne ein diesem Zustande entsprechendes Volumen einzunehmen.

2) Das Volumen ist gleich der Summe der Volumina, welche dem Wasserdampf und dem Dampf des mitgerissenen Körpers zukommen; dann existirt der letztere als vollkommener Dampf bei einer Temperatur, die weit unter seinem Siedepunkte liegt.

Wenn endlich das Volumen der Dampfmasse noch größer gefunden wird oder zwischen den beiden erwähnten bleibt, so sind die hier zu erwägenden Beziehungen complicirterer Natur; jedenfalls muss es unzulässig erscheinen, aus dem Volumen und dem Gewicht einer z. B. mit Glycerin gesättigten Dampfmasse einen Schluss auf die Molecular-Größe dieser Verbindung zu ziehen, so lange keine Gesetzmäßigkeiten dieser Art constatirt sind.

Dieselben Verhältnisse treten nun aber, wie man leicht sieht, bei der Ueberführung molecularer Verbindungen in Dampf ein.

Wenn z. B. das Phosphorsuperchlorid, wie ich annehme, aus Phosphorchlorid  $PCl_3$  und Chlor besteht, so wird beim Erhitzen desselben zunächst eine partielle Auflösung in Phosphorchlorid-Dampf und Chlor-gas eintreten.

Diese beiden Bestandtheile machen das gasförmige Volumen aus, und das Gewicht dieser Dampfmasse wird, so lange noch ungetrennte feste Doppelmoleküle  $PCl_3 \cdot Cl_2$  vorhanden sind, von dem Verhalten der ersteren gegen die letzteren abhängen.

Im Falle also z. B. in der Dampfmasse, die aus den Trennungs-Producten besteht, welche die eine Hälfte der angewandten Substanz geliefert hat, die andere Hälfte sich wie in einer Flüssigkeit lösen kann, so wird deren Gewicht ebenso groß gefunden werden, als wenn der Raum von lauter gasförmigen Molekülen  $PCl_3$  erfüllt wäre.

Da nun bekanntermaßen Phosphorsuperchlorid mit Leichtigkeit und in großer Menge durch die Dämpfe des Chlorids  $PCl_3$  mitgenommen wird, so wird sich das dabei eintretende Verhältnis zwischen Volumen und Gewicht mit Hülfe geeigneter Vorrichtungen bestimmen lassen.

Nur wenn dies Verhältnis ein einfaches und klares ist, wird man aus dem Gewicht der scheinbar homogenen Dampfmasse, welche die molekulare Verbindung bei niederen Temperaturen liefert, bestimmte Schlüsse ziehen können; einstweilen scheint mir dies nicht thunlich.

Das Gesetz, auf dessen Anwendbarkeit die Möglichkeit beruht,

die Molecular-Größe nicht gasförmiger Körper zu bestimmen, gilt bekanntlich nur bei Temperaturen, welche beträchtlich über den betreffenden Siedepunkten liegen: die molecularen Verbindungen haben aber keine constanten Siedepunkte, weil die Trennung der einzelnen Moleküle, aus denen sie bestehen, nicht mit einem Male erfolgt. Die abnormalen Verhältnisse zwischen Gewicht und Volumen der bei niederen Temperaturen daraus entwickelten Dampfmassen sind daher ebenso wenig wunderbar, als ihre Deutung einfach.

Wenn man nun, wie dies häufig geschieht, mit den molecularen Verbindungen solche atomistische zusammenstellt, die sich erst durch den Einfluss der Temperatur in mehrere Moleküle spalten, so erscheint zu diesem Vergleiche der von A. W. Hofmann entdeckte Methylaldehyd noch geeigneter, als die dem Isobromamyl entsprechenden Körper, die ich schon früher\*) Gelegenheit hatte, zu besprechen.

Denn der Methylaldehyd ist im festen Zustande etwas ganz Anderes, wie im gasförmigen, nämlich Dioxymethylen, und das letztere hat als solches keine Dampfdichte.

Aber Hofmann hat schon auf ein eigenthümliches Verhalten des Aldehyd-Dampfes aufmerksam gemacht,\*\*) welches einen deutlichen Unterschied von den Dämpfen molecularer Verbindungen ausmacht: derselbe bedarf Zeit, um wieder Moleküle complicirterer Natur zu bilden; 10—12 Stunden nach dem Erkalten des Apparats war noch viel gasförmige Substanz vorhanden, während andere Körper natürlich in der Kälte kein gasförmiges Volumen mehr einnahmen.

So lassen sich also überall Verschiedenheiten erkennen.

Im Allgemeinen sind die Chemiker der Annahme molecularer Verbindungen heute wenig geneigt. Nachdem die dualistischen Anschauungen verlassen worden sind, weil eine grosse Zahl der dadurch als additionelle Verbindungen aufgefassten Körper sich als einheitliche Moleküle erwiesen haben, kleidet man jetzt Alles in unitare Formeln und stellt eine Gleichförmigkeit her, die nicht immer gerechtfertigt erscheint. Dieser Rückschlag geht so weit, dass sogar die Doppelsalze und die Verbindungen mit Krystallwasser mit Hilfe des „Wechsels in der Valenz“ der Atome in das System eingereiht werden.

Ich glaube: die wesentlichsten Bedenken, die man gegen die Auffassung der Körper von dem Typus des Phosphorsuperchlorids und des Salmiaks als molecularare Verbindungen hat, sind deren Reactionen und die Möglichkeit, chemische Veränderungen, z. B. durch doppelten Austausch in denselben vorzunehmen, ohne dass sie zerfallen.

Nun lässt sich aber die scheinbar einheitliche Reaction des Phosphorsuperchlorids, wie ich früher zeigte (l. c.), in zwei deutlich getrennte

\*) Ann. Chem. u. Pharm. Suppl. VI, 261.

\*\*) Diese Ber. Jahrg. II, S. 157.

Phasen zerlegen. Es sei mir heute erlaubt, auf eine durch doppelten Austausch vollzogene Veränderung eines Körpers hinzuweisen, den wohl die Mehrzahl der Chemiker für eine molekulare Verbindung halten wird.

Durch Vereinigung der Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen kommen die bekannten, von Fritzsche beschriebenen Verbindungen zu Stande, welche, so viel mir bekannt, noch Niemand als atomistische aufzufassen Grund gefunden hat, und die deshalb zu dem Versuche besonders geeignet erschienen.

Pikrinsäure-Naphtalin  $C_6H_2\frac{(NO_2)_3}{OH} \cdot C_{10}H_8$  wird durch Brom in der Kälte nicht verändert; erwärmt man aber mit 1 Mol. Brom unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, so verschwindet die Farbe des Broms, indem viel Bromwasserstoff entsteht.

Das Product wurde nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs aus Chloroform umkristallisiert und leicht rein erhalten.

Es sind lange, glänzende gelbe Nadeln, die dem Pikrinsäure-Naphtalin im Aeußersten ähnlich sehen, die bei 133° schmelzen, ohne sich sichtlich zu verändern, beim Abkühlen wieder erstarrten und die bei der Analyse eine der Formel  $C_6H_2\frac{(NO_2)_3}{OH} \cdot C_{10}H_7Br$  entsprechende Zusammensetzung zeigten.

Pikrinsäure-Naphtalin wird also durch Austausch von Wasserstoff gegen Brom in Pikrinsäure-Bromnaphtalin übergeführt. Die Natur des letzteren wurde noch dadurch bestätigt, daß es ohne Schwierigkeit gelingt, dasselbe mit den erwähnten Eigenschaften auch direct durch Erhitzen von Pikrinsäure mit Bromnaphtalin zu erhalten.

Wenn nun also die Veränderungen, welche der Salmiak durch doppelten Austausch erfährt, als Beweis gegen die bimolekulare Natur desselben gelten sollen, so muß man auch Pikrinsäure-Naphtalin als einheitliches Molekül auffassen.

In der That ist das auf den „Wechsel in der Valenz“ begründete System elastisch genug, um Alles in sich aufzunehmen.

Es scheint mir aber, daß der Ausdruck des wahren Charakters und der bestehenden Verschiedenheiten chemischer Verbindungen dadurch wesentlich leiden würde.

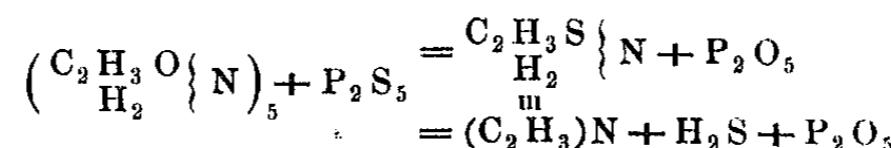
---

104. L. Henry: Ueber eine neue allgemeine Bildungsweise  
der Nitrile.

Kekulé's Untersuchungen haben gezeigt, mit welcher Leichtigkeit das Phosphorpentasulfid in Berührung mit gewissen organischen Verbindungen seinen Schwefel gegen Sauerstoff austauscht. Andererseits

ist bekannt, welche geringe Affinität die Nitrile im Allgemeinen zum Schwefelwasserstoff zeigen. So lassen sich z. B. die den Fettsäuren entsprechenden Nitrile nur mit größter Schwierigkeit damit verbinden; mit den aromatischen Nitrilen geht es zwar leichter, aber man weiß, mit welcher Leichtigkeit durch die verschiedenen Reagentien Schwefelwasserstoff wieder ausgeschieden wird.

Diese Umstände ließen mich vermuten, dass es gelingen werde, die Amide durch Phosphorpentasulfid in Nitrile umzuwandeln. Bei dieser Reaction müssten sich geschwefelte Amide oder Sulfhydrate der Nitrile bilden, die sich ihrerseits sofort in freies Nitril und Schwefelwasserstoff umsetzen würden.



Meine Versuche haben diese Vermuthungen vollständig bestätigt.

Die Amide verwandeln sich in der That durch das Phosphorpentasulfid unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Phosphorsäureanhydrid, sehr leicht in Nitrile.

Ich habe bis jetzt mit Acetamid, Benzamid und Oxamid gearbeitet. Die Reaction beginnt erst in der Wärme mit diesen drei Körpern.

Nachfolgend die speciellen Beobachtungen, die ich bei diesen Untersuchungen gemacht.

#### Acetamid.

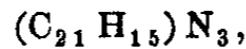
In eine geräumige tubulirte, mit einem Thermometer versehene und mit einem Kühlrohr in Verbindung gesetzte Retorte wurde das Acetamid und das Phosphorpentasulfid in den durch obige Formel ausgedrückten Verhältnissen gebracht. Durch gelindes Erwärmen schmilzt die Masse zu einer braunen Flüssigkeit, und sofort beginnt eine stürmische Entwicklung von Schwefelwasserstoff, die das Gemisch stark aufblähen macht. Gleichzeitig destillirt eine klare, gelbroth gefärbte, sehr bewegliche Flüssigkeit. Nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, geht die übrige Reaction und Destillation ruhig von Statten. Es bleibt schliesslich eine schwarze aufgeblähte Masse in der Retorte zurück.

123 Grm. Acetamid gaben bei einer Operation ungefähr 40—45 Grm. Rohproduct, das bei 100—105° C. überging. Bei höherer Temperatur destillirt beinahe nichts mehr. Die theoretische Ausbeute beträgt 85 Grm. Das erhaltene Rohproduct ist zum größten Theil Acetonitril, es wurde zuerst mit einer concentrirten Lösung von Aetznatron, das beinahe kein Acetonitril auflöst, behandelt, darauf mit Bleioxyd geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und wieder destillirt. Der bei weitem größte Theil ging nun bei 82—85° C. über. Das reine Aceto

nitril siedet bekanntlich bei 82°. So bereitet haftet noch ein schwacher Schwefelwasserstoffgeruch dem Acetonitril an; es ist schwierig und nur durch wiederholte Rectification davon zu befreien.

Benzamid.

Es wurde wie oben gearbeitet und dabei im Allgemeinen die nämlichen Erscheinungen beobachtet. Die Masse bläht sich viel weniger auf, was indessen auch von der geringeren Quantität Substanz (40 Grm. Benzamid), die ich anwandte, herkommen kann. Das bis gegen 200° übergehende gelbliche Destillationsproduct ist beinahe reines, nur mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Benzonitril. Ueber 200° destillirt fast nichts mehr. Nach Behandlung mit Aetznatron, Waschen und Trocknen destillirt beinahe Alles bei 187—188°. In Bezug auf die Natur des so gewonnenen Körpers ist Täuschung wohl nicht möglich, bei den charakteristischen Eigenschaften des Benzonitrils. Die Ausbeute betrug ebenfalls nur ungefähr 50% der theoretisch berechneten. 26 Grm. Benzamid gaben 11 Grm. Benzonitril, während diese Menge theoretisch 22 Grm. geben muss. — Nach dem Erkalten findet man in der Retorte neben dem Phosphorsäureanhydrid, das leicht an seiner weissen Farbe zu erkennen ist, eine braune schmierige Masse, die nach einiger Zeit hart und spröde wird. Dieser in beträchtlicher Menge vorhandene Körper ist unlöslich in Wasser, sogar kochendem, unlöslich oder doch nur spurenweise löslich in Alkohol und in Aether, er lässt sich sublimiren bei über 360°. Obgleich ich diesen Stoff einer speciellen Analyse nicht unterworfen, so betrachte ich ihn doch als Kyaphenin



das von Cloëz entdeckte polymere Product des Benzonitrils. Ich behalte mir indessen vor, diesen Rückstand, der die geringe Ausbeute an Benzonitril mitbedingt, einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

Auf ein polymeres Product vom Acetonitril  $(C_6H_9)N_3$ , dem Kyaphenin analog, ist voriges Jahr von Hrn. Bayer aufmerksam gemacht worden. Ich bin zu der Annahme geneigt, dass sich bei der Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf Acetamid dieser nämliche Körper bildet. Ich bin eben beschäftigt, denselben in den verschiedenen Rückständen aufzusuchen.

Was die Ausbeute an Nitril betrifft, so haben verschiedene Versuche ergeben, dass ein grösseres Verhältniss von Phosphorpentasulfid dieselbe eher verringert als steigert.

Oxamid.

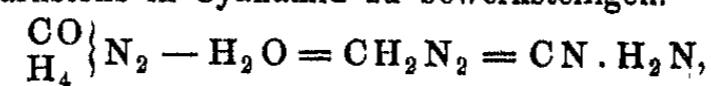
In einer kleinen Retorte wurde ein inniges Gemenge von Oxamid und Phosphorpentasulfid langsam erhitzt, auf 5 Moleküle des ersteren wurden 2 des letzteren genommen. Die Masse schwärzt sich bald, ohne indessen zu schmelzen, es bildet sich ein geringes orangegelbes Sublimat (wohl ein Sulfhydrat des Cyans, wie sie von Gay-Lussac

und Wöhler entdeckt wurden), und es entwickeln sich reichliche Mengen von Gas.

Dieses Gas ist ein Gemisch von Schwefelwasserstoff und Cyan, es brennt mit blauer Flamme wie Schwefelwasserstoff, zeigt aber dabei an den Rändern die für Cyan charakteristische röthliche Färbung.

Durch Absorbirenlassen in Aetznatronlauge war es leicht, bedeutende Mengen Cyannatrium nachzuweisen. —

Das Phosphorpentasulfid verhält sich bei diesen Reactionen wie das Phosphorchlorid. Wie dieses stellt es ein indirectes Mittel zur Wasserentziehung dar und bewirkt dieselbe Reaction. Der Schwefelwasserstoff zeigt keine grösere Affinität zu den Nitrilen, als der Chlorwasserstoff. Obgleich ich nur 3 Amide in Betracht gezogen habe, so stehe ich doch nicht an, da diese sehr verschiedenen Reihen angehören, diese Reaction als eine allgemeine zu bezeichnen. Verschiedene Versuche sind indessen in meinem Laboratorium im Gange, um deren Anwendung zu verallgemeinern; so hoffe ich damit die Umwandlung des Harnstoffs in Cyanamid zu bewerkstelligen.



die umgekehrte Reaction der von Hrn. Williamson ausgeführten Einführung von Wasser in Cyanamid und Erzeugung von Harnstoff mittelst verdünnter Salpetersäure.

Zum Schluss will ich noch bemerken, daß das Phosphorpentasulfid ein Körper ist, der nach der von Kekulé angegebenen ausgezeichneten Methode mit grösster Leichtigkeit dargestellt wird, daß er vollständig ungefährlich ist und überhaupt die Schwierigkeiten und Unannehmlichkeiten, die das Phosphorchlorid und das Phosphorsäure-anhydrid in ihrer Anwendung oft haben, nicht besitzt.

Ich glaube daher, daß die angegebene Reaction zur Darstellung der Nitrile vortheilhaft angewendet werden wird.

Löwen, Juni 1869.

**105. L. Henry und B. Radziszewski: Ueber Parachlortoluidin.  
(Vorläufige Mittheilung.)**

Das Parachlornitrotoluol,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}(\text{NO}_2)$ , das durch directe Nitirung des Parachlortoluols mit rauchender Salpetersäure erhalten worden war, wurde auf die gewöhnliche Weise mit Zinn und Salzsäure reducirt. Es wurde so ein Doppelsalz erhalten, das der Formel  $\text{SnCl}_2 + 2(\text{C}_7\text{H}_6\text{ClNH}_2, \text{HCl})$  entsprach. Das Zinn wurde in wässriger Lösung durch einen anhaltenden Strom Schwefelwasserstoff gefällt und unter Einleiten von Schwefelwasserstoff während des Eindampfens der Flüssigkeit die Chlorwasserstoffverbindung des Parachlortoluidins erhalten:  $\text{C}_7\text{H}_6\text{ClNH}_2, \text{HCl}$ .

Aus der Lösung dieses Salzes fällt beim Hinzufügen von Aetz-natron die neue Base im freien Zustande heraus. Sie wurde durch Destillation im Wasserdampfstrom gereinigt.

Das so erhaltene Parachlortoluidin  $C_7H_6ClNH_2$  bildet eine ölige, farblose, stark brechende, dem gewöhnlichen Toluidin ähnlich riechende Flüssigkeit. Sein spec. Gewicht bei  $+18^0$  ist 1,175. Es siedet ohne Zersetzung bei  $236^0$  (nicht corrig.). In Berührung mit Luft färbt es sich schnell.

Die Salzsäureverbindung bildet sehr leichte, perlmutterglänzende Blättchen und lässt sich durch Sublimation reinigen. Das Doppelsalz, mit Zinnchlorür besteht ebenfalls aus perlmutterglänzenden Blättchen oder Flitterchen, ist in Alkohol löslich und krystallisiert daraus beim freiwilligen Verdunsten in kleinen glänzenden Nadeln.

Das Sulfat ist in Wasser sehr wenig löslich.

Das Nitrat krystallisiert in dünnen, durchscheinenden, vollkommen weißen Blättchen. Gelinde erwärmt, färbt es sich schön rosa.

Wir setzen das Studium dieser Base und ihrer Derivate fort. Wegen des Chlors stellt sich das Parachlortoluidin in die Parareihe; die Analogie führt uns dagegen zu dem Schluss, dass es sich durch die Gruppe  $NH_2$  in die Metareihe einreihet. Diese Frage kann mit Sicherheit nur durch die Natur der Derivate, durch die Oxydation des gechlorten Kresols, welches wir jetzt darstellen, entschieden werden.

Löwen, den 12. Juni 1869.

106. C. W. Kayser: Ueber Wismuthsilber.

Erstarrt geschmolzenes Wismuth, so tritt, da festes Metall spec. leichter ist, als flüssiges, die bekannte Erscheinung ein, dass ein Theil des im Innern noch flüssigen Metalles durch die Oberfläche getrieben wird.

Andere Metallbeimengungen verhindern die Krystallisation des Wismuths und so auch die Ausdehnung desselben beim Erkalten, jedoch wirken die einzelnen Metalle hierbei sehr verschieden; ein Bleigehalt von 10% im Wismuth verhindert die Ausdehnung fast ganz.

Diesem entgegengesetzt verhält sich die Legirung von Wismuth und Silber.

Ein zufällig beim Silberabtreiben erstarrtes, nicht völlig abgetriebenes Blicksilber, bestehend aus

Bi — 56,1

Ag — 43,5,

zeigte auf der Oberfläche eine grosse Zahl, 5—10<sup>mm</sup> großer Wismuthkugeln, bestehend aus

Bi — 97,6

Ag — 2,355.

Bei steigendem Silbergehalt, 60, 70 und 80%, wobei dieselbe Erscheinung sich noch zeigte, enthielten die ausgetriebenen Wismuthkugeln fast übereinstimmend 2,5% Silber.

Wismuthsilberlegirung zeigt daher die entgegengesetzte Erscheinung wie Bleisilberlegirung; denn während bei jener erst das erstarrende silberreichere, ist dies bei der Bleilegirung das silberärmere Metall.

**107. G. Krämer: Ueber krystallisirte Phosphorsäure.**

Wird einer Phosphorsäurelösung, deren Wassergehalt durch Bestimmung des spec. Gewichts bekannt ist, so viel Wasser durch Verdampfen entzogen, daß die restirende Säure genau die Zusammensetzung hat, die der Formel  $H_3PO_4$  entspricht, so erstarrt sie beim Erkalten zu sehr schönen, durchsichtigen, prismatischen Krystallen.

Herr Lindner, Chemiker bei Herrn Schering, der diese Beobachtung zuerst machte, glaubt damit die sogenannte glasige Phosphorsäure verdrängen zu können, die bekanntlich nie rein ist, sondern nur durch Zusatz von Alkali in jenem Zustande erhalten werden kann.

**Correspondenzen.**

**108. Ch. Friedel, aus Paris den 14. Juni 1869.**

Ich habe mir die nöthigen Anzeigen über die chemischen Arbeiten, welche der Academie am 7. c. vorlagen, nicht rechtzeitig genug verschaffen können, um Ihnen vor Ihrer Sitzung vom 14. c. darüber zu berichten.

Doch, bevor ich von dieser letzten Sitzung spreche, erlauben Sie mir auf die Sitzung vom 24. Mai, in welcher Hr. Balard eine Arbeit des Hrn. Barré mittheilte, zurückzukommen. Dieser Chemiker hat gefunden, daß das Product der trocknen Destillation des Holzes außer Essigsäure die ganze Reihe der fetten Säuren bis zur Capronsäure wenigstens enthält. Die Säuren können aus den Mutterlaugen des essigsauren Natriums erhalten werden; die Salze werden durch Schwefelsäure zersetzt, worauf das Säuregemisch in die Aether übergeführt wird; diese letzteren werden durch fractionirte Destillation getrennt. Sie sieden von 55° bis 165°. Beim Verseifen der verschiedenen Fractionen mit Baryt haben sie ameisensaures, essigsaures, propionsaures, buttersaures, baldriansaures und capronsaures Barium gegeben. Ameisensäure ist nur in geringer Menge vorhanden, nächst der Essig-

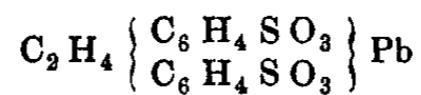
säure überwiegt die Propionsäure; und die Mutterlaugen von essigsaurem Natrium können mit Vortheil als Quelle zur Darstellung dieser letzteren Säure dienen.

Sitzung der Academie vom 31. Mai.

Hr. E. Lippmann überreichte eine Notiz über die Aether des Phenols.\* Er beschrieb eine Verbindung, welche er Aethylendiphenol  $C_2H_4(OH_2C_6H_5)_2$  nennt, welche aber, wie es mir scheint, ebenso gut als Diphenylglycol betrachtet werden kann, entsprechend dem Diäthylglycol des Hrn. Würtz. Der Körper wurde beim Behandeln von Aethylbromid mit Phenolkalium in absolutem Alkohol erhalten. Er bildet kleine, oft irisirende Blättchen, die bei  $95^{\circ}$  schmelzen, in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in kaltem Chloroform leicht löslich sind.

Hr. Lippmann glaubt, dass die Reactionen der Schwefelsäure und des Broms beweisen, dass sein Aethylendiphenol kein Glycolderivat ist. Ich verstehe nicht weshalb.

Wenn man 2 bis 3 Theile conc. Schwefelsäure mit Aethylendiphenol mischt und auf  $120^{\circ}$  erwärmt, so tritt Reaction ein, indem sich eine gepaarte Säure bildet, deren Bleisalz aus heissem Wasser in dünnen Blättern krystallisiert. Bei  $120^{\circ}$  getrocknet, entspricht es der Formel:



Das Barytsalz ist in der Wärme löslich und scheidet sich beim Erkalten als feines Krystallpulver aus. Die Zusammensetzung entspricht der des Bleisalzes.

Wenn man zu einer Lösung des Aethylendiphenols in Chloroform Brom in Chloroformlösung hinzusetzt, so entwickelt sich Bromwasserstoff und es bildet sich ein vierfach gebromter Körper, der in kaltem Chloroform fast unlöslich ist und sich aus siedendem Chloroform in kleinen unterhalb  $100^{\circ}$  schmelzenden Nadeln ausscheidet. Er entspricht der Formel  $C_2H_4(C_6H_3Br_2)_2$ .

In der darauf folgenden Sitzung haben die Hrn. Opl und Lippmann die Blei-, Barium- und Kaliumsalze der Phenetolsulfosäure  $C_2H_5O.C_6H_4SO_3H$  beschrieben.

Das Barytsalz  $(C_2H_5O.C_6H_4SO_3)_2Ba + 4H_2O$  ist in kaltem Wasser fast unlöslich, es bildet tafelförmige Krystalle.

Die Mutterlauge enthält das Salz einer der vorigen isomeren Säure, dieses Salz ist in Wasser sehr löslich und unkristallisierbar. Die Verfasser nennen diese Säure Phenetolparasulfosäure.

Das Bleisalz krystallisiert aus der wässrigen Lösung in blumenkohlartigen Massen; das Phenetolparasulfat bleibt in Lösung. Das

\* Siehe die Not. des Hrn. Burr. Zeitschr. f. Chemie 1869, p. 206.

Kaliumphenetolsulfat, das durch Wechselzersetzung des Bariumsalzes mit Kaliumcarbonat erhalten war, scheidet sich beim Eindampfen in seidenartigen, in siedendem absoluten Alkohol schwer, in kaltem Wasser löslichen Nadeln ab. Es ist  $C_2H_5O \cdot C_6H_4SO_3K + H_2O$ .

Das Silbersalz zersetzt sich beim Eindampfen.

Aber kommen wir auf die Sitzung vom 31. Mai zurück. Hr. Henry hat eine neue Methode der Darstellung der Nitrile angezeigt (cf. S. 305 ff. dieser Nummer).

Die Hrn. Jolyet und André Cahours haben die physiologische Wirkung der Stannäthyle untersucht. Sie haben beobachtet, daß die Chlorüre, Jodüre und Sulfate des Stanndiäthyls giftig sind, vorzüglich aber sehr energisch purgirend und brechenerregend wirken, sowohl bei Injectionen unter der Haut, als auch bei Einführung in den Magen. Die Jodüre, Chlorüre und Sulfate des Stanntriäthyls erzeugen einen eigenthümlichen Erstarrungszustand, in welchem das Gefühl erhalten bleibt.

Das Stanneteträthyl wirkt ebenso, indem es Trunkenheit, Schlafsucht und zuletzt unter Krämpfen den Tod herbeiführt.

Die Wirkung dieses letzteren Körpers ist bei Einführung unter die Haut oft sehr langsam. In solchen Fällen ist das Blut weniger coagulirbar.

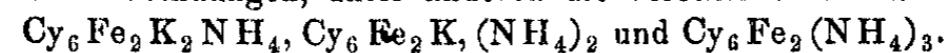
In der Sitzung der Société chimique von Freitag den 4. Juni hat Hr. Louguinine angekündigt, daß er das Studium des Birkentheers, welcher bekanntlich in Russland im Großen dargestellt und in der Lohgerberei verwendet wird, angefangen habe.

Die Birkenrinde, welche im Frühjahr beim Eintreten des Saftes abgelöst wird, wird im Winter destillirt. Hr. Louguinine hat beim Destilliren des Theers mit Wasserdämpfen ein gelbliches Öl erhalten, das beim Behandeln mit wässriger Kalilaunge Phenolverbindungen gegeben hat; diese letzteren sind noch nicht vollständig untersucht. Der Verfasser hat bemerkt, daß sie den eigenthümlichen Geruch des russischen Leders besitzen, und glaubt, daß ihre Gegenwart dem Theer die Eigenschaft verleiht, dem Leder diesen Geruch zu geben. Das nicht verbundene Öl enthielt weder Benzol noch Toluol. Von 175 bis  $180^{\circ}$  erhielt er das schon von Hrn. Sombrero angezeigte Tereben, dann ein anderes,  $40^{\circ}$  höher siedendes Product und dann einen im durchfallenden Lichte grünen und im reflectirten gelben Körper.

Hr. Grimaux trägt der Gesellschaft eine Prioritätsreclamation in Betreff der Constitution des Benzoin etc. vor, eine Reclamation, welche er auch der Berliner Gesellschaft durch Vermittlung des Hrn. Oppenheim überreicht hat.

Hr. Silva beschrieb den Bernsteinsäure-Isopropyläther, eine bei  $228^{\circ}$  unter  $761^{\text{mm}}$  Druck siedende Flüssigkeit, den er durch Einwirkung von Isopropyljodür auf bernsteinsaures Silber erhalten hat.

Hr. Wyrouboff beschrieb eine Reihe von Ferro- und Ferridcyanwasserstoffverbindungen, unter anderen die verschiedenen Salze:



Das erste und das dritte sind mit den entsprechenden Kaliumsalzen isomorph; das zweite hat eine verschiedene Krystallform. Es ist zu bemerken, dass das letzte immer Kalium enthält, wenn es nach der gewöhnlichen Methode bereitet wird. Man erhält es rein, wenn man Ferridcyanzink mit Ammoniak behandelt. Es entsteht ein weisses Pulver von Ferrocyanzink  $\text{Cy}_6\text{Fe}_2\text{Zn}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , und Ferridcyanammonium, welches auskristallisiert.

Das Zinksalz, welches man durch Fällen von Zinksulfat mit Ferridcyankalium erhält, ist nach Hrn. Wyrouboff  $\text{Cy}_6\text{Fe}_2\text{Zn}_3\text{K} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Man erhält auch nicht Ferridcyanblei beim Behandeln von Bleinitrat mit Ferridcyankalium, sondern ein Nitroferridcyanür, welches sich bei  $100^\circ$  zersetzt. Mit Bleiacetat erhält man in derselben Weise eine Verbindung von Acetat mit Ferridcyanür.

Hr. Friedel kam auf die Untersuchungen zurück, die er zur Erklärung der Theorie der Aetherbildung durch Salzsäure ausgeführt hatte, und sagte, dass er Chloracetyl durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von krystallisirter Essigsäure und Phosphorsäure unterhalb  $160^\circ$  erhalten habe. Das Gemisch lässt sich ohne Bräunung der Substanzen herstellen, wenn man die Phosphorsäure in kleinen Mengen zu der mit Eis abgekühlten Essigsäure setzt. Es scheint, dass diese auch schon für die Benzoësäure constatirte Reaction als eine allgemeine Regel betrachtet werden kann, und dass die Entstehung von Aethern durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch eines Alkohols mit einer Säure durch Bildung des Chlorids des Säureradikals geschieht, welches unmittelbar auf den Alkohol reagirt. Er hat direct constatirt, dass, wie man es erwarten konnte, Aethylchlorür mit krystallisirter Essigsäure, während 10 Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt, weder Spuren von Salzsäure noch Essigäther gegeben hat.

Am Montage den 7. c. hat Herr Würtz der Academie seine Arbeit über Darstellung von Benzoësäure durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch von Chlorkohlensäureäther und Monobrombenzol mitgetheilt. Ich habe darüber Ihrer Gesellschaft schon berichtet (siehe Ber. 4, p. 81). Außer Benzoësäure hat er noch die Tolylsäure, Schmelzpunkt 176 bis  $177^\circ$ , mit Bromtoluol erhalten. Es bildet sich bei dieser Reaction neben einer der Tolylsäure wahrscheinlich isomeren Säure noch eine andere, complicirtere Säure, die in Wasser wenig löslich ist und  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$  zu sein scheint. Sie schmilzt unterhalb  $100^\circ$  und hat einen deutlichen aromatischen Geruch.

Es ist auch die Bildung von Kohlensäureäther und Quecksilberverbindungen beobachtet worden, so Quecksilberphenyl und Quecksilberbenzyl.

Hr. de Clermont hat Einzelheiten über das Acetochlorhydrin des Acetylglycols gegeben, über welches er früher der Société chimique Mittheilung gemacht hatte.

Hr. Grange hat eine Notiz über Acetyl derivate des Mannits, nach der Schützenberger'schen Methode dargestellt, überreicht.

Er liess Essigsäureanhydrid, gemischt mit 10 bis 15% Essigsäurehydrat auf krystallisierten Mannit bei Siedehitze wirken. Der Mannit löst sich, und nach dem Erkalten bildet die Flüssigkeit eine klumperige Masse, welche, mit siedendem absoluten Alkohol gewaschen, eine feste, weisse, in Aether unlösliche, in Wasser und Essigsäure lösliche Masse von schwach zuckerartig bitterem Geschmack bildet.

Im leeren Raume bei 120° getrocknet ist sie  $C_{12}H_{23}(C_2H_3O)O_{10}$ .

Es ist eine Verdichtung von 2 Molec. Mannit zu 1 Molec. eingetreten. Das Verseifungsproduct scheint identisch mit dem Mannitan des Hrn. Berthelot zu sein.

Durch fortgesetzte Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhält man einen Syrup, welcher leicht weisse, krystallinische Körner beim Behandeln mit Wasser abscheidet. Diese Krystalle lösen sich und krystallisieren aus heißem Wasser. Sie bilden den Hexacetylmannit und schmelzen gegen 100°.

Dieser Körper scheint mit dem Acetylmannitan  $C_6H_8(C_2H_3O)_2O_4$  des Hrn. Berthelot identisch zu sein.

#### 109. E. Meusel, aus London am 8. Juni.

Der Royal Society vom 27. Mai legte Church die Beschreibung eines animalischen, kupferhaltigen Farbstoffs vor. Man erhält denselben durch Ausziehen bestimmter Federn des Touraco mit verdünnter Alkalilösung; Säuren fällen ihn daraus unverändert. Der Kupfergehalt beträgt 5,9% und ist wesentlicher Bestandtheil des Farbstoffs. Wie das Cruorin besitzt der neue Körper, Turacin benannt, zwei schwarze Absorptionsbänder.

Abel, der bereits vor mehreren Jahren ausführliche Versuche über Schiefsbaumwolle veröffentlichte und besonders deren Bereitung, Formel und Stabilität studirte, fand neuerdings bei Schiefsbaumwolle ein Verhalten, wie wir es bis jetzt nur vom Nitroglycerin kennen.

Durch schnelle Zersetzung einer kleinen Menge bestimmter explosiver Körper, besonders eines Fulminats, kann wie bei Nitroglycerin auch bei Schiefsbaumwolle plötzliche Explosion hervorgerufen werden.

Die Wirkung findet gleichfalls auf Entfernung statt. Abel kommt zu der Annahme, dass in einzelnen Uebertragungen die eigenthüm-

liche Art der Schwingungen der Explosionsprodukte mehr in Betracht kommt als die Plötzlichkeit der Erschütterung und die erzeugte Wärme.

Ein nicht ganz zu Ende gebrachter Vortrag Williamson's über die Atomtheorie und die Begründung derselben in der Chemie der Jetzzeit nahm die ganze Sitzung der Chem. soc. am 3. d. M. in Anspruch.

Bezweckte die Vorlesung einerseits eine klare Zusammenfassung und einfache Darlegung der Theorie, wie sie gegenwärtig existirt, frei von unreifen Speculationen, so sollte sie auf der andern Seite die vielen Zweifler an der Atomtheorie zur bestimmten Formulirung ihrer vagen, dynamischen Anschauungsversuche veranlassen.

Ich gebe im Nachstehenden einen kurzen Auszug des Vorgebrachten.

Kalium, Natrium, Silber, Wasserstoff und Chlor verbinden und vertreten sich stets in demselben Verhältnis; auf directem und indirectem Weg wurde dieses Verhältnis, das Aequivalent, auch für andere Elemente gefunden und oft durch stufenweise Vertretung besonders klar gelegt. Bei vielen Grundstoffen, wie beim Jod, Kohlenstoff oder Stickstoff, beobachten wir aber ein variables Aequivalent, und es entsprang aus dieser Thatsache das Gesetz der multiplen Proportionen, bereits getragen von atomistischen Vorstellungen und durchaus nicht ursprüngliche Veranlassung der Atomtheorie.

Von allen Chemikern wird die experimentelle Begründung der multiplen Proportionen so vollständig zugegeben, daß wir selbst da, wo die Schärfe der Analyse ihre Grenze erreicht hat, noch nach diesem Gesetz die Formel construiren. Direct zwingen die multiplen Proportionen nicht zur Annahme von Atomen; aber ohne sie zu ignoriren, muß man die Theilung der Materie, selbst wenn man sich diese unendlich denkt, als eine überaus gleichmäßige, sich stets wiederholende anerkennen.

Betrachtet man die Bildung der Kohlensäure aus Kohlenoxyd als Abspaltung von Kohlenstoff und die des Kohlenoxyds aus Kohlensäure als Abtrennung von Sauerstoff, so setzt man einfach an die Stelle der multiplen Proportionen submultiple Theilung.

Mehr Beweiskraft für die Existenz der Atome liegt in dem als Atomcomplex aufzufassenden Molekül. Erst die genaue Feststellung der Moleküle, eine der wichtigsten Errungenschaften der Chemie, brachte klares Verständniß vieler Reaktionen. Moleküle sind stets Summen der Atomgewichte, und wir haben kein einziges Molekül kleiner als das gesammte Atomgewicht einer Verbindung. Fast ausschließlich finden wir entsprechend der Größe des Moleküls das Steigen und Fallen des Siede- und Schmelzpunktes und ebenso in Ueberestimmung damit das Maß der Diffusion.

Ich übergehe eine Reihe von Beispielen, die beweisen, wie die

Einführung von Atomcomplexen auch bei Betrachtungen der Radical- und der Typen-Theorie das ganze Gebiet der Chemie erleuchtete.

Bei unendlicher Theilbarkeit der Materie müfsten Reactionen verlaufen, an denen kleinere Gewichtsmengen als unsere Moleküle Theil nehmen; wir müfsten bei der Einwirkung von einer für die vollständige Umsetzung ungenügenden Menge Chlor oder Salzsäure die ganze Masse gleichförmig angegriffen finden. Unendliche Theilbarkeit der Materie würde nicht die nahen Beziehungen zwischen dem Gewicht und dem Volumen der Gase erwarten lassen.

Die meisten Ansichten, die aus dem Begriff des Moleküls und der Annahme von Atomen hervorgegangen sind, haben uns stets richtiger Erkennung der Materie näher gebracht. Der Werth der atomistischen Anschauungen tritt recht deutlich bei den Substitutionsproducten hervor; eine Substitution nach bloßem Verhältnis ohne Annahme von Atomen oder Atomcomplexen erklärt gar Nichts. Jede genauere Bestimmung der Atomgröße trägt wesentlich zu weiterem Fortschritt bei; die neue Bestimmung der Atomgröße durch die Atomwärme veranlaßte wichtige Verbesserung chemischer Anschauung.

Wären die Moleküle keine Anhäufungen kleinster Theile in größerer oder kleinerer Anzahl, so würden hohe Moleküle aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sich ebenso leicht verflüchtigen, wie niedere Verbindungen derselben Elemente in gleichem Verhältnis. Der Zusammenhang von Körpern, wie ihn homologe Reihen darlegen, würde verloren gehen.

Bei unendlicher Theilbarkeit der Materie wäre verschiedene Valenz der Elemente undenkbar; Reactionen, die mit Spaltung eines Moleküls verbunden sind, würden keine Erklärung finden können.

Ein qualitativer Beweis endlich für die Existenz der Atome liegt in der indirekten Verbindung des Kaliums mit Wasserstoff, vermittelt durch ein untheilbares Sauerstoffatom. Neben anderen Gründen verbietet die Stabilität dieser Verbindung das Kalium an Wasserstoff gebunden zu denken, indirekte Bindung durch Sauerstoff spricht aber als starkes Argument gegen unendliche Theilbarkeit der Materie.

Die weitere Fortsetzung des Vortrags unterblieb wegen vorgückter Zeit.

110. L. Schad, aus Warrington am 7. Juni  
(englische Patente).

No. 2417. J. Heaton, Derby.

„Verarbeitung von Gusseisen.“ Datirt 31. Juli 1868.

Der Patentinhaber reinigt Gusseisen durch Anwendung von Natronsalpeter oder Kalisalpeter oder Mischungen von beiden, entweder allein, oder mit gleichzeitiger Benutzung eines Gebläses.

No. 2418. J. Heaton, Derby.  
 „Fabrication von Stahl.“ Datirt 31. Juli 1868.

Diese Erfindung bezieht sich auf die Bereitung von Stahl und besteht in der Zusammenschmelzung des nach dem vorhergehenden Patente erhaltenen gereinigten Gufseisens mit Schmiedeeisen.

No. 2793. J. Oliver und C. O. Mc Allum, Newcastle upon Tyne.  
 „Aufarbeitung alkalischer Salze.“ Datirt 10. September 1868.

Im Falle die Sodamutterlaugen einen grossen Ueberschuss von Kochsalz enthalten, ziehen die Patentinhaber folgendes Verfahren zur Benutzung der darin enthaltenen Salze vor: — Sie zersetzen mit schwefelsaurer Magnesia und erhalten kohlensaure Magnesia, die durch Filtration von den löslichen Salzen getrennt wird. Letztere werden nach dem Abdampfen zur Trockne mit Schwefelsäure zersetzt.

Zur vollständigen Zersetzung der schwefelsauren Magnesia ist es nöthig einen geringen Ueberschuss von Soda zu haben und die Salzlösungen auf 70—80° C. zu erhitzen.

No. 2805. G. Bischof, Bonn, Preussen.  
 „Fällung und Trennung von Kupfer.“ Datirt 11. September 1868.

Die Fällung wird in einem grossen hölzernen Fass, das mit einer horizontalen Axe versehen ist, vorgenommen. Im Innern des Fasses befinden sich vier oder mehr longitudinale Scheidewände, die sich radial vom Umfang nach dem Centrum erstrecken. Nachdem das Fass mit Eisenschwamm und Kupferlösung chargirt ist, wird eine innige Mischung des Inhalts, unter gleichzeitiger Verhütung von Zusammenbacken, durch langsames Drehen des Fasses um seine Axe herbeigeführt.

No. 2931. C. Hengst, H. Watson, J. B. Muschamp und  
 N. Wilson, Holborn.  
 „Fabrication von Leuchtgas.“ Datirt 24. September 1868.

Diese Erfindung besteht in der Darstellung von Leuchtgas aus „dead oils,“ Gastheer, Petroleum oder Fetten. Ebengenannte Materialien befinden sich in einer Cisterne, aus der sie in eine darunter befindliche Retorte fließen, in welche überhitzter Wasserdampf geblasen wird. Letzterer verflüchtigt das Leuchtgas, welches durch das Abführungsrohr nach dem Gasometer wandert. Zwischen Gasometer und Retorte wird ein Kühlrohr von irgend einer bekannten Construction eingeschaltet.

No. 2950. R. Oxland und J. Hocking, Plymouth.  
 „Calciniren von Erzen.“ Datirt 25. September 1868.

Die Erfinder lassen die arsen- und schwefelhaltigen Zinn- und Kupfererze durch eine im Innern erhitzte rotirende Röhre oder Cy-

linder passiren. Die Röhre ist entweder von Guss- oder Schmiedeeisen, innen mit feuerfesten Steinen ausgelegt und bei einer Länge von ungefähr 30 Fuß etwa 4 Fuß im Durchmesser. An den Enden liegt die Röhre auf Frictionsrollen und die Drehung geschieht durch eine Schraube ohne Ende in Verbindung mit einem gezahnten Ring. Die Beschickung der Erze geschieht kontinuirlich an dem vom Feuer am weitesten entfernten, höher liegenden Ende der Röhre.

No. 2959. P. Spence, Manchester.

„Fabrication von Eisenvitriol.“ Datirt 26. September 1868.

Der Erfinder benutzt Eisenerze, die wo möglich nicht weniger als 25—30 pCt. Eisen in der Form von Eisenoxydul enthalten. Diese Erze werden so fein gemahlen, dass das Pulver durch ein Sieb fällt, das 20 Maschen auf den Längenzoll hat. Das Pulver wird in eine flache Schale gebracht, auf 200 Pfd. ein Eimer voll Wasser zugegeben und, wenn das Erz 50—55 pCt. Eisen in der Form von Oxydul enthält, ein dem Erzpulver gleiches Gewicht Kammer Schwefelsäure zugesetzt. In ein paar Minuten erhitzt sich die Mischung und wird halbfüssig, hierauf kocht sie und nimmt dann plötzlich eine teigartige Consistenz an. Die Masse wird dann herausgenommen und ist nach dem Erkalten vollständig trocken.

No. 3419. H. Bessemer, Queen-street-place.

„Gussstahl und Schmiedeeisen.“ Datirt 10. November 1868.

Der Hauptzweck, der mit dieser Erfindung zu erreichen versucht wird, besteht in einer rascheren und billigeren Methode, verschiedene Sorten Schmiedeeisen und Stahl zu schmelzen, um dadurch Gussstahl und homogenes Schmiedeeisen zu erhalten. Um dies zu erreichen, bedient sich der Erfinder der Eigenschaft der Gase, die Temperatur im Verhältniss zum Druck zu erhöhen, und construirt Oefen von solcher Stärke, dass sie eine Pression von zwei und mehr Atmosphären aushalten.

## Mittheilungen.

### 111. H. Limpricht u. Schwanert: Notiz über die Stilbenreihe.

In dem Junihefte dieser Berichte findet sich eine Notiz über die Stilbenreihe von Hrn. Ed. Grimaux, mitgetheilt vom Hrn. Oppenheim, auf welche einige Worte zu erwiedern wir nicht unterlassen können.

Hr. Grimaux vermutet, dass seine theoretischen Betrachtungen über die Stilbenreihe im Junihefte 1867 der Berichte der Pariser

chemischen Gesellschaft nicht ohne Einfluß auf unsere Untersuchungen gewesen seien. Diese Vermuthnung ist unrichtig, denn wir müssen gestehen, daß wir die Berichte der chemischen Gesellschaft zu Paris nicht halten und von den Ansichten des Hrn. Grimaux erst durch das Juniheft dieser Berliner Berichte Kenntnis erhalten haben. Auch wenn wir das Juniheft der Pariser chemischen Gesellschaft für 1867 in Händen gehabt hätten, würden wir von den Betrachtungen des Hrn. Grimaux doch leider keinen Gebrauch haben machen können, da unsre Arbeit damals schon fast vollendet war. Seit 1865 wird im hiesigen Laboratorium über Toluylen gearbeitet, die erste Mittheilung hierüber in den Ann. d. Ch. von Märker datirt vom 17. Mai 1865, eine zweite von demselben vom 19. Mai 1866. Wir begannen unsere Untersuchung 1866 und hatten dieselbe bis auf einige Lücken im Sommer 1867 vollendet; um diese Lücken auszufüllen, mußten wir — wie das in den hiesigen Verhältnissen liegt — das Ende des Sommersemesters abwarten und konnten daher erst am 3. Octbr. 1867 die ganze Untersuchung veröffentlichen.

Wir haben den Grundsatz, die Arbeiten und Ansichten anderer Chemiker, welche auf unsere Untersuchungen Einfluß gehabt haben, zu citiren und würden demselben in diesem Falle sicher nicht untreu geworden sein.

Greifswald, den 16. Juni 1869.

112. Al. G. Bayer: Ueber eine dem Kyanäthin homologe Basis.

Eine Notiz der „Zeitschrift der Chemie“ vorigen Jahres zeigte das Auffinden einer neuen Basis, homolog mit dem von Prof. Frankland und Kolbe im Jahre 1848 entdeckten Kyanäthin\*) an, welche analog derselben durch Einwirkung von Natrium auf Acetonitril erhalten wurde. Letzteres, durch Wasserentziehung mittelst wasserfreier Phosphorsäure aus Acetamid gewonnen und durch Destillation über Chlorcalcium und Magnesia gereinigt, zeigte einen constanten Siedepunkt von 77° C., wie auch seine Reinheit durch eine Analyse bestätigt wurde. Zur Darstellung der Base verfuhr ich am besten immer auf diese Art: klein geschnittenes Natrium wurde in eine trockene Retorte gethan und langsam, zuletzt aber im Ueberschufs Acetonitril zufliessen gelassen, während dessen im Wasserbad erwärmt und ein aufsteigendes Kühlrohr mit dem Hals der Retorte verbunden wurde. Bei der Anfangs heftigen Reaction entwichen viele Gase, welche vielleicht die nämlichen, als die bei der von Frankland und Kolbe ausgeführten Operation auftretenden und von ihnen analysirten Zer-

\*) Annal. d. Chemie & Pharm. LXV, 269.

setzungsgase sind. Nachdem der Ueberschuss von Acetonitril abdestillirt war, war der ganze Inhalt der Retorte in eine feste gelbliche Masse verwandelt, welche gar keine Stücke von Natrium mehr enthielt. Es war nun für mich interessant zu erfahren, welche Ausbeute die Methode liefere, da die theoretischen Ansichten über diese seltsame Gruppe von Körpern keineswegs festgestellt sind, größtentheils nur aus Mangel an Material. Schon das Acetonitril, auf eine so wenig zeitraubende Art dargestellt, und die Anwendung des Natriums versprachen Vortheile für die größere Darstellung. Ich analysirte das in der Retorte enthaltene Gemisch: es gaben 0,3765 Gr. derselben 0,2175 Na<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub> entsprechend 0,1501 NaCy = 39,7 % NaCy im Gemisch. Aus der Zersetzungsgleichung 4C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N + Na = C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub> + NaCN + CH<sub>3</sub> berechnete sich ein Gehalt von 38,6 % NaCy, welches also nahezu der theoretischen Ausbeute entspricht. Also etwa 73 % Acetonitril wurden in die Base verwandelt. Der Inhalt der Retorte gab, in warmem Wasser gelöst und etwas verdampft, eine Menge von Krystallen, welche sich da noch etwas braun gefärbt, mit Thierkohle entfärben und durch Krystallisiren aus Wasser reinigen ließen. Es ist dies die Basis, möglicher Weise das erste Glied in einer homologen Reihe, entsprechend den Nitrilen der Fettsäuren, mit dem Unterschied, daß sich die Kohlen- und Wasserstoff-Differenzen auf C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> beziehen. Ob die Blausäure durch Verdreifachung eine ähnliche Basis liefert, und welche Zersetzungsgase bei ihrer Bereitung auftreten würden, diese Untersuchung behalte ich mir für die nächste Zeit vor. In der aromatischen Reihe selbst hat man schon eine entsprechende Basis aus dem Benzonitril dargestellt, wie dies A. W. Hofmann in seiner Arbeit „über die Nitrile der Aminsäuren“ \*) erwähnt. Meine Basis, für welche ich vorderhand den Namen Kyanmethin, analog dem schon bekannten Kyanäthin und Kyaphenin vorschlage, gab, bei 100° getrocknet, folgende analytische Resultate.

a) 0,3680 Gr. Subst. gaben 0,7885 CO<sub>2</sub> + 0,2526 H<sub>2</sub>O  
 b) 0,31125 „ „ „ 93,5 CC Stickstoff bei 749<sup>mm</sup> u. 20° C.

Berechnung auf 100		Versuch
C <sub>6</sub> —	58,50	58,44
H <sub>9</sub> —	7,35	7,62
N <sub>3</sub> —	34,15	33,80.

Eine Dampfdichtebestimmung wurde nicht gemacht, da ja die Homologie mit dem Kyanäthin klar auf der Hand liegt. — Die Krystallformbestimmungen, wie sie Hr. Dr. Costa, Prof. der Mineralogie hier, ausführte, gab folgende Resultate. Krystallisirend im monoklinometrischen System zeigt sie sich als Pyramide mit rhombischer Basis, die Achse zu derselben in der Macrodiagonalebene geneigt.

\*) Diese Berichte 1868. No. 15.

Nach der Schreibweise Naumanns wird das Symbol der ganzen Verbindung ausgedrückt durch:  $\frac{+Pn}{2} \cdot \frac{-P\infty}{2} \cdot \infty P.mP.0.$

Wir betrachten das schneidende Prisma als rhombisch, wie das der Grundform entsprechende, indem es denselben Querschnitt mit der Base dieser Form zeigt. Deswegen bezeichnen wir es mit  $\infty P$ . Die Winkel, die beim Durchschnitt gebildet werden, haben den Werth von  $110^\circ 30'$  und  $69^\circ 30'$ .

Das Prisma  $\infty P$  ist auf jeder seiner spitzen Kanten durch den anliegenden Seiten gleich geneigte Flächen abgestumpft, welche letztere wir als das Klinopinacoid  $m.P.0.$  bezeichnen.

Das Prisma  $\infty P.mP.0.$  ist auf beiden Enden durch 3 Flächen begrenzt. Zwei derselben sind homolog und vereinigen sich in einer Scheitelkante und begrenzen mit den entsprechenden Homologen der entgegengesetzten Seite die positive Hälfte einer geneigten Pyramide mit unähnlicher Basis oder Klinopyramide, deren Symbol  $\frac{+Pn}{2}$  ist. Die dritte Fläche, deren Combinationskante horizontal ist (d. h. Combination von dieser dritten Fläche mit dem Klinopinacoid  $m.P.0.$ ), vervollständigt mit der entgegengesetzten Homologen das Klinodoma  $\frac{-P\infty}{2}$ .

Winkelbestimmungen:

$a$  über  $a = 122^\circ$ . Kleinere Endkante von  $\frac{+Pn}{2}$ .

$a$  über  $b = 113^\circ$ . Combinationskante von  $\frac{+Pn}{2} \cdot \frac{-P\infty}{2}$ .

$a$  über  $c = 138^\circ$  und  $115^\circ$ . Die fünfeckigen Flächen von  $\frac{+Pn}{2}$  sind von zwei Seiten des Prismas  $\infty P$  geschnitten, sich unter dem halben Winkel vereinigend. Die angezeigten Werthe gelten für die ebenen Winkel der Combinationskanten.

$a$  über  $d = 117^\circ$  (?).

$b$  über  $c = 166^\circ$ . Die Combination von  $\frac{-P\infty}{2}$  und  $\infty P$  giebt zwei gleiche Werthe für die Kanten.

$b$  über  $d = 133^\circ$ . Combinationskante von  $\frac{-P\infty}{2}$  und  $m.P.0.$  ist horizontal.

$c$  über  $d = 124^\circ 45'$ . Combinationskanten von  $\infty P$  und  $m.P.0.$  sind gleich.

Der Krystall ist ungefärbt, halb durchscheinend, hat kaum Glanz auf den Seiten, welche etwas rauh sind und ist leicht spaltbar wie es scheint in der Richtung der Endkante der Klinopyramide  $\frac{\infty Pn}{2}$ .

Das Kyanmethin löst sich leicht und reichlich in Wasser, deswegen fällt es aus den Salzlösungen durch Alkali nicht aus; weniger löslich ist es in Alkohol und Aether. Aber aus allen Lösungen kry stallisiert es wasserfrei. Diese Basis schmilzt bei 180—181°, und sublimiert dann ohne Zersetzung in feinen weissen Nadeln. Ihr Dampf wirkt stechend und zum Husten reizend; auf die Zunge gebracht hat sie einen bitteren Geschmack, dem Chinin vergleichbar. Diese Base zeigt solche Beständigkeit, dass man sie selbst mit Kalhydrat schmelzen kann, ohne sie zu zersetzen. Erhitzt man sie mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf etwa 180°, so zerlegt sie sich theilweise in Ammoniak und Essigsäure. Ersteres wurde erwiesen durch die Identität des Platinsalzes, in welchem 44,24% Pt gefunden wurde (verlangt für  $\text{NH}_4\text{PtCl}_3$  44,30%), die Essigsäure durch das charakteristische Silbersalz. Ebenso aber schwieriger zersetzt sie sich durch rauchende Jodwasserstoffsäure.

Um zu erfahren wie schnell und in welcher Weise rauchende Jodwasserstoffsäure auf Acetonitril wirkt, erhitzte ich beide in einer zugeschmolzenen Glasröhre; schon nach 5 Stunden auf 120° erhitzt schied sich viel Jodammonium aus und die Lösung enthielt Essigsäure.

Oxydationsmittel wirken schwer auf die Base. Ueber ein Product derselben will ich nächstens mich aussprechen, so wie auch über eine grosse Anzahl von Einwirkungen, welche ich durch verschiedene Reagenzien erzielt habe, und beschränke mich heute nur auf die Beschreibung einiger Salze.

Das chlorwasserstoffsäure Kyanmethin, durch Neutralisation der Basis mit Salzsäure erhalten, bildet schöne weisse büschelförmig gruppierte Nadeln, ist löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, und luftbeständig. Es sublimiert bei 200—250° ohne zu schmelzen, während ein kleiner Theil sich zersetzt. Erhitzt man das mit KOH versetzte Salz nach dem Eindampfen zur Trockne, so sublimiert die Basis unzersetzt. Als analytische Belege gab das bei 100° getrocknete Salz folgende Zahlen:

0,2045 Gr. gaben	0,122 H <sub>2</sub> O und 0,340 CO <sub>2</sub>
0,2535 " " 0,2255 AgCl.	
Berechnet	Versuch
C <sub>6</sub> — 45,14	45,45
H <sub>10</sub> — 6,27	6,63
Cl — 22,00	22,01
N <sub>3</sub> — 26,39	—
	100,00

Dies führt zu der Formel C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>HCl.

Versezt man eine concentrirtere Lösung derselben mit Platinchlorid, so scheidet sich sogleich ein gelbes Krystallpulver aus, welches die Chlorplatinverbindung des chlorwasserstoffsäuren Salzes ist.

Dieselbe ist leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Aetheralkohol; aus der wässrigen Lösung krystallisiert dieselbe in schönen goldgelben langen Nadeln, deren Krystallformbestimmung in der nächsten Mittheilung veröffentlicht werden wird. Dieselben können oft einen ganzen Zoll Länge erreichen. Eine Platinbestimmung gab auf 0,27 Subst.  $0,08025 \text{ Pt} = 29,8\%$ , gemäß der Formel  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{HCl}, \text{PtCl}_2$ , welche  $30,05\%$  verlangt; eine andere auf 0,06895 Subst.  $0,0205 \text{ Pt} = 29,73\% \text{ Pt}$ .

Das bromwasserstoffsäure Salz krystallisiert ebenso.

Das jodwasserstoffsäure Kyanmethin stellt Krystalle dar, leichter löslich in Alkohol und Wasser, als das salzsäure. Erhitzt man sie trocken, so entweicht zuerst JH, dann J, und ölige Producte, bis sie sich gänzlich zersetzt. Die Krystalle ähneln etwas dem Gyps, und Hr. Dr. Costa führte davon eine Bestimmung aus, welche ich hier mittheile. Die Blätter, in denen dieses Salz erscheint, konnte man als stumpfe Prismen mit schiefwinkliger Basis auffassen; diese Form gehört wahrscheinlich dem di- oder triclinometrischen System an, und wäre eine aus 3 Pinacoiden zusammengesetzte Verbindung, welche man  $0P, m\bar{P}0, m\bar{P}0$  bezeichnen könnte. Demzufolge sind die

$a \quad c \quad b$

großen Blattseiten  $0P$ ; die an den größeren Seiten des schiefwinkligen Parallelogramms anliegenden Flächen, welche  $0P$  begrenzen, wären die Seiten von  $m\bar{P}0$ , und die entsprechenden an den kürzeren, die von  $m\bar{P}0$ .

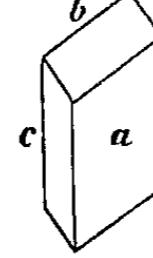
Die Ebenen-Winkel sind bestimmt zu:

$\alpha$  über  $b = 135^\circ$ ,  $\alpha$  über  $b' = 45^\circ$

$\alpha$  über  $c = 99^\circ$ ,  $\alpha$  über  $c' = 82^\circ$

Der Schnitt von  $b$  und  $c$  konnte nicht bestimmt werden, doch scheint der gebildete Winkel von dem ebenen, der Seite  $\alpha$  entsprechenden, wenig abzuweichen. Diese Krystalle vereinigen sich zu regulär gebildeten Zwillingen, indem die Zusammensetzungsebene parallel der Seite  $m\bar{P}0$  und die Umdrehungssachse eine darauf senkrechte Linie ist. Diese Zusammensetzung gibt ihnen eine lanzettförmige Gestalt. Spaltbar nach allen drei Dimensionen, parallel den Seiten, am wenigsten nach den von  $0P$ , auf welchen auch der sonst brillante Glanz nicht so lebhaft ist, sind sie kaum durchscheinend, von gelblicher oder lichter Fleischfarbe.

Das salpetersäure Salz, durch Neutralisiren von Kyanmethin mit einer verdünnten Salpetersäure erhalten, stellt nach dem Umkrystallisiren ein neutrales Salz dar, ausgezeichnet krystallisiert, in büschelförmigen, oben schief zugespitzten Nadeln von brillantem Glanz, die schwerer löslich in kaltem Wasser sind. Bei etwa  $200^\circ$  zersetzt es sich ohne vorher zu schmelzen unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes;



dabei macht sich ein starker Geruch nach Acetamid bemerkbar, welches sich verdichtet und die bekannten nadelförmigen Krystalle darstellt. Eine Analyse gab ihm die Formel  $C_6H_9N_3NO_3H$ .

Das neutrale schwefelsaure Salz  $2C_6H_9N_3 \cdot SO_4H_2$  kry-  
stallisiert aus der wässrigen Lösung sehr schwer. Durch überschüssige Schwefelsäure erhielt ich ein saures Salz mit zwei Mol.  $SO_4H_2$  beim Verdampfen unter der Luftpumpe, in schönen gelblich gefärbten, sehr zerfließlichen und sauer reagirenden Krystallen; 0,256 Subst. gaben  $0,372 BaOSO_3 = 49,89\% SO_3$ .

Die Verbindung  $C_6H_9N_3OH \cdot SO_2OH + SO_4H_2$  verlangt  $50,19\% SO_3$ .

Das neutrale oxalsäure Salz krystallisiert in weißen Nadeln mit rhombischer Base; bei  $100^\circ$  getrocknet gab es analysirt folgende Resultate:

0,29215 Subst. gaben  $CO_2$  0,539 und  $H_2O$  0,157

0,2004 " " CaO 0,03325 entsprechend 26,67%  $C_2O_4H_2$ .

Berechnet:	Versuch:
$C_{14}$ 50,00	50,32
$H_{20}$ 5,95	5,97
$C_2O_4H_2$ 26,78	26,67

Die Krystalle geben bei  $100^\circ$  9,50% Wasser ab, was  $2H_2O$  entspricht, die Formel ist also  $2C_6H_9N_3 \cdot C_2O_4H_2 + 2H_2O$ .

Erhitzt man es auf  $222^\circ$ , so schmilzt es unter starker Gas- und Wasserentwickelung; die Temperatur sinkt fortwährend, während ein krystallinisches Sublimat erscheint. Dieses wurde als identisch mit Kyanmethin sowohl durch den Plattingehalt der betreffenden Verbindung, als Krystallisation und Schmelzpunkt erwiesen. Durch Neutralisation mit Essigsäure und Citronensäure erhielt ich die betreffenden Salze, welche aber wegen ihrer SchwerkrySTALLISIRBARKEIT nicht rein zu erhalten sind. Bestätigen muss ich aber, dass das essigsäure Salz, so wie das essigsäure Kyanäthin Kolbes, beim Eindampfen Essigsäure verliert und basisch wird.

Die meisten dieser Resultate wurden in dem Laboratorium des Prof. Kolbe in Leipzig gewonnen, welchem ich für die in mannigfacher Hinsicht ertheilten Rathschläge herzlichst danke. Ebenso sage ich Hrn. Dr. Costa, Director und Prof. der Mineralogie am Polytechnicum in Lissabon, meinen Dank, welcher einige meiner bestkrystallisierten Verbindungen krystallographisch untersuchte und mit oben genannten Resultaten die Kenntniss dieser neuen Basis bereicherte.

Lissabon, chem. Laboratorium der polytechnischen Schule.

## Sitzung vom 28. Juni.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach erfolgter Genehmigung des Protocols der vorigen Sitzung werden zu auswärtigen Mitgliedern der Gesellschaft gewählt:  
die Herren

M. Ballo, Pesth.  
S. Friedländer, Dr. phil., Proskau.  
Charles Girard, Paris.  
R. Hammacher, Dr. phil., Lille.  
L. de Koninck, Professor, Lüttich.  
C. Schrader, Dr. phil., Schönefeld bei Leipzig.  
M. Theilkuhl, Dr. phil., München.  
Jos. Wolff, Dr. phil., Offenbach a. M.

Ein zunächst an den Vorstand der Gesellschaft gerichtetes Schreiben, welches eine von den HH. L. Heffter, Fr. Reinhard und Grützmacher unterzeichnete Aufforderung zur Beisteuer für einen dem verstorbenen Runge zu setzenden Denkstein enthält, wird hierauf verlesen.

Die Aufforderung, welche inzwischen die meisten Vorstandsmitglieder mit unterzeichnet haben, lautet jetzt wie folgt:

„Am 25. März 1867 starb zu Oranienburg der Professor Dr. F. F. Runge, der durch seine Arbeiten auf dem Gebiete der Wissenschaft und Industrie rühmlichst bekannte Chemiker.

Runge hat kein Vermögen hinterlassen, und seine Ruhestätte auf dem Friedhofe entbehrt bis jetzt noch jedes Zeichens der Erinnerung.

Die Unterzeichneten haben sich die Aufgabe gestellt, dem vielverdienten und im Leben kaum nach Gebühr gewürdigten Manne einen Denkstein zu errichten. Zu dem Ende fordern sie die Freunde des Verstorbenen, sowie Alle, die aus seinen Arbeiten Nutzen gezogen haben, und mithin auch die Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft auf, sich mit ihnen zu vereinigen, um diese Aufgabe in würdiger Weise zu lösen.

Die Ausführung des beabsichtigten Denksteins wird sich nach dem Umfange der Mittel richten, welche den Unterzeichneten zur Verfügung stehen werden.

Hr. E. Schering, Schatzmeister der Deutschen Chemischen Gesellschaft (Chausseestraße 21), hat sich bereit erklärt, Beiträge in Empfang zu nehmen.

Die Unterzeichneten werden nicht verfehlt, von dem Erfolge ihrer Bestrebungen zur geeigneten Zeit Mittheilung zu machen.

A. W. Hofmann. G. Magnus.

L. Heffter. Fr. Reinhardt, Grützmacher  
Chemiker in Charlottenburg. Stadt-Aeltester in Oranienburg.

H. Wichelhaus. C. A. Martius. C. Graebe. A. Baeyer.  
E. Schering. C. Scheibler. A. Oppenheim.

Endlich wird ein von den HH. C. Rammelsberg und A. Baeyer ausgehender Antrag auf Abänderung eines Paragraphen der Statuten verlesen; derselbe hat die nötige Anzahl von Unterschriften erhalten und wird in der nächsten General-Versammlung zur Abstimmung kommen. Der Antrag lautet:

Die Deutsche Chemische Gesellschaft zu Berlin wolle beschließen:

- 1) Das erste Alinea des §. 12 der Statuten, welches lautet: „Das Präsidium kann nicht länger als 2 Jahre hintereinander von derselben Persönlichkeit bekleidet werden“, ist aufgehoben.
- 2) Der §. 12 der Statuten erhält folgende Fassung; „Alle ausscheidenden Vorstandsmitglieder sind ohne Beschränkung wieder wählbar.“

## Vorträge.

### 113. H. Kolbe: Ueber Chlorkohlenstoffe.

Im Besitz gröserer Mengen festen Chlorkohlenstoffs, welchen ich der Gefälligkeit des Hrn. Dr. Marquart in Bonn verdanke, habe ich die Untersuchung dieses interessanten Körpers, für welchen mir aus früherer Zeit immer eine besondere Vorliebe geblieben ist, vor Kurzem wieder aufgenommen. Ich verspreche mir davon nach mehreren Seiten hin günstigen Erfolg und lohnende Resultate. Gleich der erste Versuch, über den ich mich beeindre der Chemischen Gesellschaft eine kurze Mittheilung zu machen, hat die daran geknüpfte Erwartung bestätigt.

Die Eigenschaft des einfachen Chlorkohlenstoffs  $C_2 Cl_4$ , sich direct mit 2 At. Chlor oder Brom zu verbinden, gab mir Hoffnung, dass es gelingen werde, daraus in ähnlicher Weise durch Addition von Untersalpetersäure einen Dinitrochlorkohlenstoff von der Zusammensetzung:  $C_2 Cl_4 (NO_2)_2$  zu erhalten. Schon früher habe ich wieder-

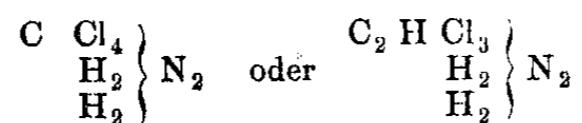
holt durch einzelne meiner Schüler in dieser Absicht Versuche machen lassen, jedoch immer ohne günstigen Erfolg. Nach mehreren gleichfalls resultatlosen oder wenigstens unbefriedigenden Versuchen, die ich selbst unlängst angestellt habe, fand ich, dass in Kältemischung condensirte flüssige Unteralpetersäure (aus arseniger Säure und Salpetersäure dargestellt) sich mit einfach Chlorkohlenstoff beim Erhitzen in einer starken, hermetisch verschlossenen Glasröhre auf 110° bis 120° C zu einer festen, krystallinischen Substanz vereinigt, von ziemlich starkem, dem des Chlorpikrins täuschend ähnlichem Geruch.

Die Ausbeute ist immer nicht besonders ergiebig. Ein Theil des Chlorkohlenstoffs erfährt eine weitergehende Veränderung unter Bildung von Chlorkohlenoxyd, welches beim Oeffnen der Röhren in Strömen entweicht. Ich hoffe, dass es mir gelingen wird, noch eine bessere Darstellungsmethode aufzufinden.

Jene, wie Chlorpikrin riechende, feste krystallinische Verbindung, welche beim Verdampfen der überflüssigen Unteralpetersäure hinterbleibt, lässt sich durch Waschen mit Wasser, Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht reinigen. Sie krystallisiert beim Erkalten dieser Lösung genau in denselben federähnlichen Formen, wie der feste Chlorkohlenstoff, so dass ich anfangs glaubte, mit etwas Chlorpikrin verunreinigten Chlorkohlenstoff in Händen zu haben. Ihr Verhalten beim Erhitzen ließ indefs leicht erkennen, dass diese Vermuthung irrig war, und die Analyse belehrte mich bald, dass die in Rede stehende Verbindung die Zusammensetzung von  $C_2 Cl_4 (NO_2)_2$  hat.

Dieser Dinitrochlorkohlenstoff (Dinitroperchloräthylen) hat, wie schon erwähnt, den Geruch nach Chlorpikrin, klebt beim Trocknen im Exsiccator etwas zusammen, und lässt sich deshalb nicht pulvern, ist in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol, besonders heissem, löslich und krystallisiert beim Erkalten in den Formen des festen Chlorkohlenstoffs aus. Er lässt sich mit Wasserdämpfen unzersetzt sublimiren, ohne zu schmelzen. Bei dem Versuch, seine Schmelztemperatur zu bestimmen, fand ich, dass er bei ungefähr 140° C Unteralpetersäure in Menge ausgiebt, während die kälteren Theile der Glasröhre sich mit Oeltropfen bedecken, wahrscheinlich von einfach Chlorkohlenstoff. — Siedende, wässrige Kalilauge wirkt nicht verändernd darauf ein.

Ich werde zunächst versuchen, aus dem Nitrochlorkohlenstoff mittelst nascirenden Wasserstoffs das Diamin



oder gar Aethylendiamin zu gewinnen, und hoffe, dass es gelingt auch den Dicyanchlorkohlenstoff:  $C_2 Cl_4 \cdot Cy_2$  darzustellen, welcher die Bildung der Perchlorbersteinsäure vermittelte würde.

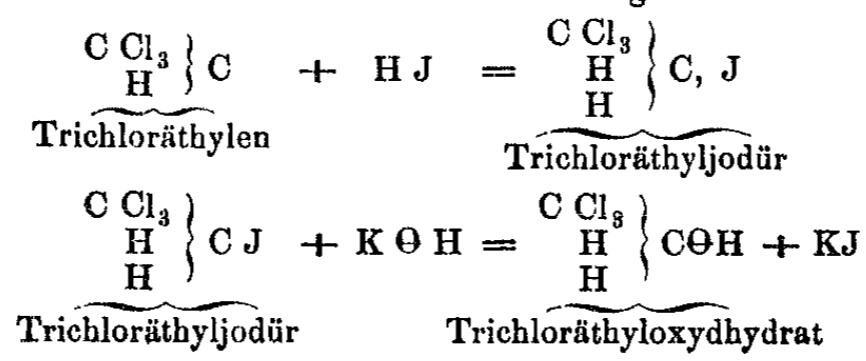
Es ist ferner zu erwarten, daß der Dibromchlorkohlenstoff:  $C_2 Cl_4 Br_2$  bei Behandlung mit essigsaurem Silberoxyd essigsauren Perchlorglycoläther erzeugt. Einen Dijodchlorkohlenstoff von der Zusammensetzung  $C_2 Cl_4 J_2$  darzustellen, hat mir bis jetzt nicht gelingen wollen.

Den zu jenen Versuchen benutzten einfachen Chlorkohlenstoff habe ich aus dem festen anderthalb Chlorkohlenstoff durch Uebergießen einer innigen Mischung von 1,5 Theile des letzteren und 1,5 Theile limatura ferri mit 2 Theilen 70prozentiger Essigsäure in einer sehr geräumigen Retorte gewonnen, welche bei beginnender stürmischer Reaction in ein Gefäß mit kaltem Wasser eingetaucht wird. Nach wenigen Minuten ist die Reaction beendet. Der nachher mit Wasser abdestillirte, flüssige Chlorkohlenstoff enthält außer sehr kleinen Mengen unveränderten, festen Chlorkohlenstoffs eine unter  $100^{\circ}$  siedende, flüssige Verbindung (Trichloräthylen) von der Zusammensetzung:  $C_2 H Cl_3$ .

Erst nachher wurde ich gewahr, daß Geuther schon früher eine andere ähnliche Methode der Umwandlung des festen Chlorkohlenstoffs in einfach Chlorkohlenstoff (Reduction mit Zink und Schwefelsäure) angegeben hat (Annalen der Chemie, Bd. 107, S. 212), und daß jenes Trichloräthylen  $C_2 H Cl_3$  ebenfalls schon von Fischer beschrieben ist (Zeitschrift für Chemie 1864, S. 268).

Obgleich jenes von Geuther angegebene Verfahren der Darstellung des einfachen Chlorkohlenstoffs etwas längere Zeit erfordert, so gebe ich ihm doch vor dem meinigen (mit Eisen und Essigsäure) den Vorzug, da die Reaction ganz ruhig verläuft, und darum grössere Mengen auf einmal in Arbeit genommen werden können.

Je länger man den reducirten flüssigen Chlorkohlenstoff mit Zink unter öfterem Zusatz kleiner Mengen von etwas chlorplatinhaltiger Schwefelsäure in Berührung lässt, desto mehr scheint sich von jener wasserstoffhaltigen Verbindung zu bilden. Ich habe so bei einer Operation ziemlich beträchtliche Mengen davon gewonnen, und versuche eben, ob, wie zu erwarten steht, dieses Trichloräthylen durch Addition von 2 Atomen Brom die Verbindung  $C_2 H Cl_3 \cdot Br_2$  liefert, und ferner, ob aus dem Trichloräthylen durch Addition der Elemente von Jodwasserstoff, dreifach gechlortes Aethyljodür entsteht, woraus man dann leicht den Alkohol der Trichloressigsäure erhalten würde:



Ueber die Ergebnisse dieser und ähnlicher Versuche hoffe ich der Chemischen Gesellschaft in nächster Zeit weitere Mittheilungen machen zu können.

**114. A. Kekulé: Ueber eine Verbindung des Aethylen mit Salpetersäure.**

(Mittheilung IV. aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

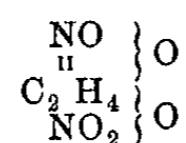
Nach allen bis jetzt vorliegenden Beobachtungen scheinen nur aromatische Substanzen die Fähigkeit zu besitzen, bei Einwirkung von Salpetersäure Nitroderivate zu erzeugen, und es scheint demnach, als setze das Entstehen derartiger Abkömmlinge eine dichtere Bindung der Kohlenstoffatome voraus. Da nun in allen wasserstoffärmeren Substanzen aus der Klasse der Fettkörper ebenfalls dichter gebundener Kohlenstoff angenommen werden muss, so schien es mir nicht ohne Interesse das Verhalten derartiger Körper gegen starke Salpetersäure zu untersuchen. Am ersten konnte substituierende Einwirkung noch bei dem Aethylen erwartet werden, weil in ihm nur doppeltgebundener Kohlenstoff enthalten ist. Ich habe daher Aethylen zunächst auf reines Salpetersäurehydrat und dann auf ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure einwirken lassen.

Im ersten Fall wurde stets eine beträchtliche Menge des Aethylen durch Oxydation zerstört; bei guter Abkühlung entging jedoch ein Theil des Kohlenwasserstoffs der Oxydation und bei Verdünnen mit Wasser schied sich ein ölförmiger Körper aus. Als ich dann durch ein mit Wasser kalt gehaltenes Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure längere Zeit Aethylen streichen ließ, sammelte sich an der Oberfläche ein gelb oder braungelb gefärbtes Oel in reichlichen Mengen. Das Oel wurde abgehoben, mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschen, mit Wasserdampf destillirt und mit Chlorealcium getrocknet. Reductionsversuche zeigten bald, dass kein Amidoäthylen (Vinylamin) und überhaupt keine kohlenstoffhaltige Base gebildet wird; dass vielmehr der Stickstoff in Form von Ammoniak austritt. Dies allein beweist, dass die Verbindung kein Nitroderivat, sondern vielmehr eine Aetherart ist, dass der Stickstoff also nur durch Vermittlung von Sauerstoff mit dem Kohlenstoff in Bindung steht. Die Analyse zeigte dann, dass die Substanz neben Aethylen die Elemente des Salpetersäureanhydrids enthält, so dass sie durch die empirische Formel  $C_2 H_4 N_2 O_5$  ausgedrückt werden muss.

Die Verbindung ist ein farbloses Oel von 1,472 sp. Gew., sie riecht anfangs geistig, dann stechend; ihre Dämpfe greifen die Augen heftig an und erzeugen ein unangenehmes, aber rasch vorübergehendes Kopfweh. In trocknem Zustand ist die Verbindung nicht flüchtig, sie

stößt vielmehr schon weit unter dem Siedepunkt rothe Dämpfe aus. Mit Wasserdämpfen kann sie destillirt werden, aber ein großer Theil wird dabei zersetzt, indem unter Entweichen von salpetriger Säure und Stickoxyd Oxalsäure, Glycolsäure und etwas Glyoxylsäure gebildet werden. Eine ähnliche Zersetzung findet beim Kochen mit Basen statt, nur ist die Oxydation weniger energisch und es wird viel Glycolsäure gebildet. Um nun bei der Verseifung die Oxydation zu vermeiden und so den Alkohol zu gewinnen, von dem sich die Verbindung herleitet, wurde ein Theil der Substanz mit Natriumalange und Natriumamalgam zusammengestellt, ein anderer mit wässriger Jodwasserstoffsaure zersetzt. Im ersten Fall trat der Stickstoff als Ammoniak aus, im zweiten wurde wesentlich Stickoxyd gebildet; beide Zersetzung liefern Glycol.

Die Verbindung muß demnach als ein Aether des Glycols betrachtet werden, und man kann sie auffassen als salpeter-salpetrigsaures Glycol:



Man könnte sie auch mit dem Chlorhydrin vergleichen und als Salpetersäureäther des dem Chlorhydrin entsprechenden Nitrohydrins ansehen; sie könnte dann als salpetersaures Nitrohydrin bezeichnet werden:



Die erstere Auffassung scheint mir vorläufig den Vorzug zu verdienen, insofern der zweiten leicht der Gedanke unterlegt werden könnte, als stände die mit dem Chlor des Chlorhydrins (Monochloräthylalkohol) verglichene  $\text{NO}_2$ -Gruppe durch Stickstoff mit dem Kohlenstoff in Bindung (Salpetersäure-Nitroäthyäther), was, wie mir scheint, nicht angenommen werden kann.

---

115. A. Kekulé: Ueber Phenolsulfosäure und Nitrophenolsulfosäure.  
(Mittheilung V. aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Vor etwa zwei Jahren habe ich nachgewiesen, daß bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol zwei isomere Sulfosäuren erzeugt werden, die ich als Phenolparasulfosäure und Phenolmetasulfosäure unterschied. Einige Monate später erschien eine Untersuchung über

denselben Gegenstand, die Menzner in Kolbe's Laboratorium ausgeführt hatte; noch später die Arbeit von Städeler. Beiden Beobachtern war die Bildung der Phenolmetasulfosäure entgangen. Die Existenz der beiden Modifikationen ist seitdem von mehreren Chemikern bestätigt worden und zwar zunächst von Engelhardt und Latsschinoff. Diese Gelehrten wollen indes die Metasäure als eine der Aetherschwefelsäure analoge Verbindung angesehen wissen; eine Ansicht, die schon im Voraus durch die Beobachtung widerlegt war, dass grade die Metasäure beim Schmelzen mit Kali Brenzcatechin erzeugt.

Da nun die Metasäure von zwei Beobachtern übersehen worden war, und da ich selbst bei verschiedenen Darstellungen sehr verschiedene Mengen dieser Modifikation erhalten hatte, so habe ich es für geeignet gehalten, die Bedingungen festzustellen, unter welchen die eine oder die andere Modifikation erzeugt wird. Die Versuche haben nun gelehrt, dass ein Gemisch von Phenol mit Schwefelsäure, wenn es bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen bleibt, anfangs fast ausschliesslich, und selbst nach Wochen vorzugsweise Metasäure enthält. Wird das Gemenge erwärmt, so nimmt die Parasäure stets zu, und wenn man längere Zeit auf  $100^{\circ}$ — $110^{\circ}$  erhitzt, so ist schliesslich nur Parasäure vorhanden. Daraus folgt zunächst, dass die beiden Modifikationen nicht eigentlich in verschiedenen Bedingungen erzeugt werden, sondern dass die anfangs vorhandene Metasäure sich in Parasäure umwandelt. Weitere Versuche haben dann gezeigt, dass reine, aus Salzen abgeschiedene Metasäure schon beim Eindampfen im Wasserbade zum Theil, bei längerem Erhitzen vollständig in Parasäure übergeht. Man wird dies wohl eine molekulare Umlagerung nennen; ich bekenne indes, dass mir in diesem wie in ähnlichen Fällen eine molekulare Umlagerung im wahren Sinne des Worts unwahrscheinlich erscheint. Ich glaube vielmehr, dass auch hier eine Reaction zwischen einer grösseren Anzahl von Molekülen wahrscheinlich ist; so zwar, dass jedes einzelne Molekül seinen Schwefelsäurerest an ein benachbartes Molekül abgibt, indem grade diejenige Modifikation gebildet wird, die in den gegebenen Bedingungen am meisten Beständigkeit zeigt.

Bei allen Versuchen habe ich mich noch besonders bemüht, die dritte Modifikation der Phenolsulfosäure aufzufinden, deren Existenz die Theorie andeutet. Es ist mir dies, mit Sicherheit wenigstens, bis jetzt nicht gelungen. Ich habe zwar mehrfach eigenthümlich krystallisierte Kalisalze und bisweilen auch Salze von eigenthümlichem Wassergehalt beobachtet; aber diese Salze gingen entweder schon beim Umkrystallisiren in die bekannten Formen der Meta- oder der Para-salze über, oder sie lieferten wenigstens beim Schmelzen mit Kali Brenzcatechin, während die dritte Modifikation, der Theorie nach, Hydrochinon geben sollte. In neuester Zeit hat nun Solommanoff

auf Engelhardt und Latschinoff's Veranlassung über denselben Gegenstand gearbeitet, und er glaubt die dritte Modifikation beobachtet zu haben. Ich kann diese Angabe natürlich nicht bestreiten, und es ist sogar möglich, daß ich selbst diese Modifikation unter den Händen hatte. Da nämlich die Metasäure sich beim Erhitzen in Parasäure umwandelt, so ist es denkbar, daß die dritte Modifikation beim Schmelzen mit Kali zunächst in Metasäure übergeht, um erst nachher weitere Zersetzung zu erleiden; ein sicherer Nachweis der Existenz jener dritten Modifikation scheint mir indefs in den von Solommanoff bis jetzt veröffentlichten Beobachtungen nicht enthalten zu sein. Dafs ich selbst, nachdem Andere von dieser dritten Modifikation der Phenolsulfosäure Besitz ergriffen haben, über diesen Gegenstand nicht weiter arbeiten werde, versteht sich von selbst; aber es will mir scheinen, als hätten die HH. Engelhardt, Latschinoff und Solommanoff der Wissenschaft gegenüber die Verpflichtung übernommen, die Existenz und Bildung dieser dritten Modifikation endgültig festzustellen.

Auch über die Nitrophenolsulfosäure habe ich einige ergänzende Versuche anstellen zu müssen geglaubt. Man erinnert sich, daß ich diese Säure durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die flüchtige Modifikation des Nitrophenols bereitet hatte. Später wurde eine Säure von derselben Zusammensetzung von Kolbe und Gauhe auf umgekehrtem Wege erhalten, nämlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenosulfosäure, und zwar Parasäure. Ob diese beiden auf verschiedenem Wege dargestellten Säuren identisch oder nur isomer sind, kann aus den veröffentlichten Beobachtungen nicht hergeleitet werden, da zufällig von beiden Seiten Salze mit verschiedenen Basen dargestellt oder wenigstens beschrieben worden sind. Einzelne der von Kolbe und Gauhe veröffentlichten Angaben stimmten mit meinen Beobachtungen nicht vollständig überein; die Identität beider Säuren schien mir indefs, vom theoretischen Gesichtspunkt aus, höchst wahrscheinlich. Ich habe daher die Säure nach beiden Methoden nochmals dargestellt und die Ueberzeugung gewonnen, daß nach beiden Methoden genau dieselbe Nitrophenolsulfosäure erhalten wird.

---

**116. C. Graebe und C. Liebermann: Ueber künstliches Alizarin.**

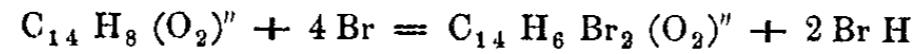
Nachdem der Inhalt unseres französischen Patents in die Oeffentlichkeit gedrungen ist, glauben wir nicht mehr zögern zu dürfen, der Chemischen Gesellschaft unser Verfahren, Alizarin aus Anthracen zu gewinnen, mitzutheilen und dadurch unsere kurze Notiz vom 11. Januar d. J. zu ergänzen. Wir werden dasselbe im Folgenden nur in

allgemeinen Zügen darlegen, indem wir die experimentellen Details und die Analysen für eine in Kürze erscheinende ausführliche Abhandlung über Anthracen und Alizarin reserviren.

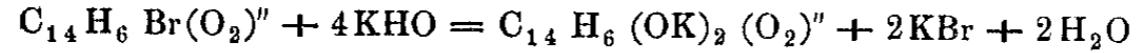
Durch die Reduction des Alizarins zu Anthracen und die theoretische Ansicht, dass das erstere eine Chinonsäure, wie Chloranil-säure und Chlornaphthalinsäure sei, hatte die Aufgabe, Alizarin künstlich darzustellen, eine ganz bestimmte Form erhalten und konnte mit größerer Aussicht auf Erfolg als früher in Angriff genommen werden. Wie ein Blick auf folgende Formeln



zeigt, handelte es sich darum, in das Athracen, an Stelle zweier Wasserstoffatome, die für die Chinone charakteristische Gruppe  $(\text{O}_2)^{\prime\prime}$  einzuführen und noch zwei andere Atome Wasserstoff durch zwei Hydroxyle zu ersetzen. Anderson hat durch Oxydation mit Salpetersäure aus Anthracen eine von ihm Oxanthracen genannte Verbindung erhalten, die unserer Ansicht nach, wie schon früher mitgetheilt, als das Chinon des Anthracens (Anthrachinon)  $\text{C}_{14} \text{H}_8 (\text{O}_2)^{\prime\prime}$  anzusehen ist. Dasselbe entsteht auch durch andere Oxydationsmittel, wie chromsaures Kali und Schwefelsäure oder Essigsäure. Wir suchten nun in dieses Anthrachinon zwei Atome Chlor oder Brom einzuführen, um so zu den beiden noch fehlenden Hydroxylgruppen zu gelangen. Chlor wirkt nur sehr schwierig auf dasselbe ein; durch Brom aber gelingt die Substitution beim Erwärmen auf  $100^{\circ}$ . Erhitzt man Anthrachinon mit vier Atomen Brom in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden im Wasserbade, so verwandelt es sich in Bibromanthrachinon, während gleichzeitig Bromwasserstoff frei wird, der beim Oeffnen der Röhre entweicht

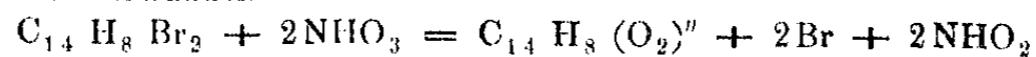


Das Bibromanthrachinon, welches durch Umkristallisiren aus Benzol oder durch Sublimation in hellgelben Nadeln erhalten wird, zeichnet sich durch seine Beständigkeit aus. Beim Erhitzen mit ganz concentrirter Kalilauge tritt erst bei ungefähr  $170^{\circ}$  Einwirkung ein, wobei die Masse eine dunkelblaue Farbe annimmt. Dieselbe löst sich alsdann in Wasser mit der bekannten schönen violetten Färbung des alizarinsauren Kalis. Auf Zusatz einer Säure wird aus dieser Lösung das Alizarin in rothbraunen Flocken gefällt. Folgende Gleichung veranschaulicht die Entstehung des Kalisalzes von Alizarin aus Bibromanthrachinon.

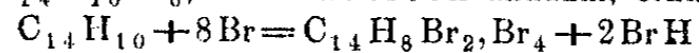


Nachdem es uns gelungen war nach der oben beschriebenen Methode Bibromanthrachinon zu erhalten und in Alizarin überzuführen, fanden wir noch einen zweiten Weg, das erstere darzustellen.

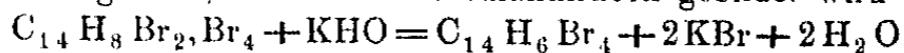
Wie wir schon früher mitgetheilt haben, wird Bibromanthracen durch Erhitzen mit Salpetersäure nach folgender Gleichung in Anthracchinon verwandelt



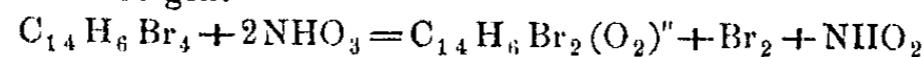
Wir vermuteten daher, daß man aus dem Tetrabromanthracen auf dieselbe Weise Bibromanthracinon erhalten würde. Als Tetrabromanthracen  $C_{14}H_6Br_4$  muß die von Anderson als  $C_{14}H_8Br_4$  beschriebene Verbindung angesehen werden, wie auf das Bestimmteste aus unseren Analysen hervorgeht. Man erhält dasselbe auf einem indirekten Weg aus Anthracen, indem man zuerst nach Anderson's Angaben Brom in Dampfform und in der Kälte auf Anthracen einwirken läßt, bis kein Brom mehr aufgenommen wird. Es wird hierbei Bibromanthracentetrabromid  $C_{14}H_8Br_2, Br_4$  und nicht Anthracenhexabromid  $C_{14}H_{10}Br_6$ , wie Anderson annahm, erhalten



Diese Verbindung, die durch gleichzeitige Substitution und Addition entsteht, wird durch alkoholische Kalilauge auf den Anthracentypus zurückgeführt, indem Tetrabromanthracen gebildet wird



Durch Oxydation mit Salpetersäure wird, wie wir vermuteten, dieses Tetrabromanthracen in Bibromanthracinon verwandelt, welches wie das aus dem Anthracchinon dargestellte durch Erhitzen mit Kali in Alizarin übergeht



Wir haben dieselbe Reaction auch mit Chlor verwirklicht, indem wir Letzteres bei  $150^{\circ}$  auf Anthracen einwirken ließen und die gebildete Verbindung mit alkoholischer Kalilauge behandelten. Wir bekamen so Tetrachloranthracen, aus dem mit Salpetersäure zuerst Bibichloranthracinon und dann aus diesem durch Erhitzen mit Kali Alizarin erhalten wurde. Im Allgemeinen verliefen aber die Reactionen mit Chlor weniger gut wie mit Brom.

Schon in unserer ersten Notiz haben wir darauf hingewiesen, daß wir keine Verschiedenheiten zwischen natürlichem und künstlichem Alizarin aufgefunden haben, daß die so sehr charakteristischen Färbungen, die durch beide auf mit Thonerde und Eisen gebeizter Baumwolle entstehen, vollkommen identisch sind. Wir glauben es daher mit ein und demselben chemischen Individuum und nicht mit isomeren Verbindungen zu thun zu haben, von denen eine außerordentlich große Zahl lenkbar ist und wovon in der Chrysophansäure, wie wir nachgewiesen, schon ein Beispiel vorliegt.

Zum Schluß wollen wir noch darauf hinweisen, daß unsere Darstellung des Alizarins das erste Beispiel der künstlichen Bildung eines im Pflanzenreich vorkommenden Farbstoffs ist.

## 117. C. Weltzien: Verhalten der Silbersalze gegen Jod.

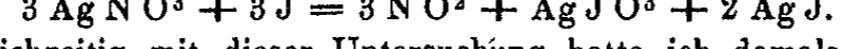
Im Jahre 1854 (Ann. Chem. Pharm. 91, S. 43) beschrieb ich die Einwirkung von Jod auf Silbernitrat und gab für die Reaction die Gleichung:

$6 J + 6 \text{AgNO}_3 = 5 \text{AgJ} + \text{AgJO}_3 + 3 \text{N}_2\text{O}_5$   
indem ich die auftretenden Krystalle für das Anhydrid der Salpetersäure hielt. Dieser Körper war von St. Claire Deville unter Anwendung von Chlor dargestellt und für die Reaction die Gleichung

$2 \text{AgNO}_3 + 2 \text{Cl} = \text{N}_2\text{O}_5 + 2 \text{AgCl} + \text{O}$   
entwickelt worden. Im Jahre 1860 nahm ich diese Untersuchung wieder auf und zeigte,

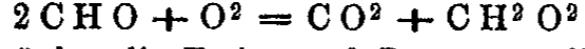
- 1) dass bei der Einwirkung von Jod auf Silbernitrat kein freier Sauerstoff auftritt;
- 2) dass nicht das Anhydrid der Salpetersäure, sondern Untersalpetersäure erhalten wird (Ann. Chem. Pharm. 95, S. 222).

Für die Reaction stellte ich die Gleichung auf:

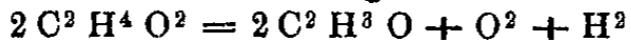


Gleichzeitig mit dieser Untersuchung hatte ich damals auch die Einwirkung von Jod auf Silberacetat und -benzoat versucht, in der Hoffnung, die Anhydride der Essig- und Benzoësäure zu erhalten; es resultirten aber die Hydrate dieser Säuren. Ich unterbrach diese Arbeit mit der Absicht, später auf dieselbe wieder zurückzukommen. Die Abhandlung von Bourgoing (Compt. rend. 67, S. 94) „rôle de l'eau dans l'électrolyse“ brachte mir meine angeführten Beobachtungen wieder in Erinnerung.

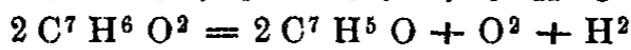
Bourgoing gibt für die Electrolyse der Ameisensäure folgende Gleichungen:  $2 \text{CH}_2\text{O}^2 = 2 \text{CHO} + \text{O}^2 + \text{H}^2$



Demnach würden die Essig- und Bezoësäure liefern:



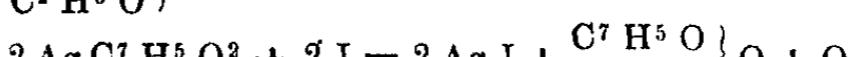
und  $2 \text{C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{O}^2 = \text{CO}^2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}^2 + \text{CH}^2$



und  $2 \text{C}_7\text{H}_5\text{O} + \text{O}^2 = \text{CO}^2 + \text{C}_7\text{H}_6\text{O}^2 + \text{C}_6\text{H}_4$

Die Einwirkung von Jod auf diese Silbersalze könnte demnach geben:  $2 \text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}^2 + 2 \text{J} = 2 \text{AgJ} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \{ \text{O} + \text{O}$

und  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \{ \text{O} + \text{O} = \text{CO}^2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}^2 + \text{CH}^2$

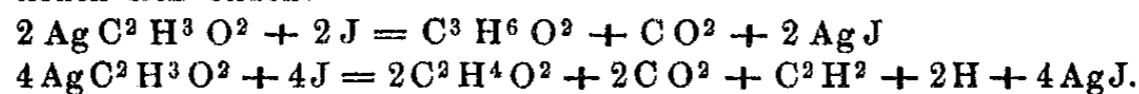


und  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O} \{ \text{O} + \text{O} = \text{CO}^2 + \text{C}_7\text{H}_6\text{O}^2 + \text{C}_6\text{H}_4 *)$

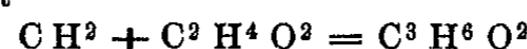
\*) Einen solchen Kohlenwasserstoff hatte ich schon in meiner systematischen Zusammenstellung der organischen Verbindungen (Braunschweig, 1860) als Radical angenommen und Phenoyl benannt.

Da mir kein eigenes Laboratorium mehr zur Disposition steht, so bat ich Hrn. Prof. Dr. Birnbaum, wenigstens einen Versuch mit Silberacetat anzustellen.

Er bekam durch schwaches Erwärmen eines Gemisches von Silberacetat und Jod eine Flüssigkeit, viel Kohlensäure und ein Gas, welches von Kalilauge nicht absorbirt wurde, mit schwach leuchtender Flamme brannte und einen eigenthümlichen, an Elayl erinnernden Geruch besaß. Aus der Flüssigkeit ließen sich durch fractionirte Destillation Essigsäure und Essigsäuremethyläther isoliren, in dem Gase wurde ein Gemisch von Acetylen und Wasserstoff erkannt. Er ist der Ansicht, dass diese Körper bei zwei nebeneinander verlaufenden Reaktionen sich bilden:



Ich möchte diese Gleichungen so auffassen, dass in beiden Fällen Methylen auftritt; dieses bildet aber in dem ersten Falle mit Essigsäure Methylacetat



während im zweiten 2 Mol. Methylen in Acetylen und Wasserstoff zerfallen.

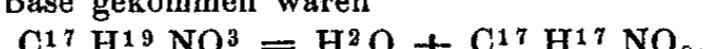
Hr. Prof. Dr. Birnbaum, welcher diese Untersuchungen fortsetzt, wird die erhaltenen Resultate in der nächsten Zeit veröffentlichen.

Carlsruhe, Juni 1869.

### Correspondenzen.

#### 118. E. Meusel, aus London am 25. und 30. Juni.

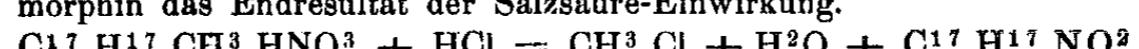
In einem meiner letzten Berichte führte ich an, dass Matthiesen und Wright bei der Einwirkung von Salzsäure auf Morphin zu einer neuen Base gekommen waren



Eine eingehendere Beschreibung derselben wurde in der „Royal Society“ vom 10. d. M. verlesen.

Die Base löst sich in Aether und Chloroform, im feuchten Zustand, wie bei höherer Temperatur wird sie schnell oxydirt. Auch die salzsäure Verbindung nimmt leicht Sauerstoff auf, was von dem Eintreten einer grünen Färbung begleitet ist.

Beim Behandeln des Codeins mit Salzsäure erhielten Matthiesen und Wright, wie beim Narcotin, Chlormethyl; die Reaction blieb jedoch hierbei nicht stehen; statt reinen Morphins war das Aporphin das Endresultat der Salzsäure-Einwirkung.



In derselben Sitzung gaben Frankland und Lockyer einen

kurzen Bericht über den Fortschritt ihrer gemeinschaftlichen Untersuchungen.

Sie fanden, daß bei Anwendung einer schwachen Batterie die Spectral-Linie  $h$  des Wasserstoffs nicht auftritt, und deutet ein Erscheinen derselben daher auf höhere Temperatur.

Durch Veränderung des Drucks und der Temperatur gelang es das Spectrum des Wasserstoffs auf die eine Linie  $F$  zu reduciren; ebenso konnte das Spectrum des Stickstoffs auf eine Linie im Grün beschränkt werden.

Eine Mischung von Stickstoff und Wasserstoff zeigte die Spectra beider Elemente, wobei die Intensität der Linien von den Quantitätsverhältnissen abhängig war. Bei niederer Temperatur verschwand jedoch das Spectrum des Stickstoffs, während bei höherer Temperatur neue Linien zu den gewöhnlichen hinzutraten. Das Spectrum des Wasserstoffs blieb unter diesen Bedingungen stets sichtbar.

Sorby empfiehlt als eine neue Löthrohr-Reaction für Thallium: die Boraxperle einer niederen Temperatur auszusetzen; durch Entstehung des höheren Oxyds nimmt die sonst farblose Perle eine braune Färbung an den Rändern an; beim starken Erhitzen verschwindet dieselbe wieder.

Anschließend möchte ich kurz auf eine Notiz aufmerksam machen, welche Forbes in den „Chemical news“ No. 497, veröffentlichte.

Ein nach Sorby Jargonium enthaltender Zirkon wurde mit Kaliumcarbonat lange geschmolzen und hierauf mit Wasser aufgenommen. Es hinterblieb ein in verdünnter Salzsäure vollkommen löslicher Rückstand. Durch concentrirte Salzsäure wurde dieses Gemisch von Chloriden in einen löslichen und einen unlöslichen Anteil getrennt. Der letztere schien reines Zirkon gewesen zu sein, während die Lösung das Jargonium mehr oder weniger verunreinigt enthielt. Zusatz von Ammoniak zum Salzsäureauszug fällt eine Erde, die selbst beim Kochen mit überschüssiger Weinsäure unlöslich ist. Diese flockige Masse — sie beträgt 7,64 pCt. des Minerals — gab das Spectrum des Jargoniums mit großer Intensität.

Zu den hervorragendsten Ereignissen in der chemischen Welt Englands zählt die in der letzten Woche stattgehabte Inauguration der Faraday-Vorlesungen.

Fast alle Chemiker der vereinigten Königreiche hatten sich zusammengefunden, um in Gemeinschaft mit Vertretern sämmtlicher englischer Societäten, das Andenken ihres großen Landsmanns zu feiern. Ihr Ehrenmitglied, Hr. Dumas aus Paris, war eingeladen für diese erste Feier eine Ansprache zu halten.

Mit der Sitzung der chemic. soc. vom 17. Juni begann die Festlichkeit; ein zahlreiches Auditorium, worunter viele Damen, hatte sich im Saale der „royal institution“ eingefunden.

Williamson, als Präsident, besprach als Einleitung, wie die Gesellschaft, durchdrungen von den hohen Verdiensten eines so bedeutenden Philosophen, es für ihre Aufgabe gehalten habe, eine würdige Gedächtnissfeier zu veranstalten. Man könne aber ein Andenken nicht höher ehren, als wenn man thue, was der Verstorbene selbst willkommen geheissen hätte, und so müsse für eine Faraday-Feier die Förderung geistiger Zwecke die Grundlage sein. Als Form hierfür wähle man persönlichen Verkehr mit ausländischen Koryphäen der chemischen Wissenschaft; jeder würde die grosse Tragweite zugestehen von mündlichem Austausch der Gedanken mit Männern, deren umfassendes Talent, deren Tiefe des Wissens, deren Klarheit im Philosophiren, deren Exactheit in der Beobachtung durch grosartige Erfolge gekrönt worden sei.

Stellen Sie sich nun einen Mann mit allen diesen hohen Eigenschaften vor und Sie finden keine glücklichere Vereinigung als Dumas.

Hierauf wandte sich der Präsident zu dem verehrten Guest:

M. Dumas! La Société vous reçoit comme le plus illustre représentant du progrès de notre science. Nous sommes heureux et fier de vous avoir parmi nous, — heureux de vous voir et de vous entendre, fier de ce que vous êtes venu au nom de Faraday. Je vous présente cette medaille qui a été frappée en commémoration de votre visite et je vous prie de conserver avec elle le souvenir de cette réunion.

Hr. Dumas erwiderte mit anfangs bewegter Stimme, dankend für die ihm zu Theil gewordene Ehre. In warmen Worten gedachte er seines persönlichen Verhältnisses zu Faraday und zeigte unter Hinweis auf den mächtigen Einfluss, den des Verstorbenen Arbeiten auf den Gang der Wissenschaft geübt, wie der grosse Naturforscher, der Leitstern so vieler Denker, seine Freunde, Schüler und Verehrer auf der ganzen Welt zähle und wie durch die so bekannten Erfolge seiner Forschungen, durch den allgemeinen Nutzen seiner Arbeiten Faraday sich selbst zum Ehrenbürger der ganzen Welt gemacht habe.

Der Redner benutzte die geschichtliche Darlegung unserer heutigen Wissenschaft, um Faradays vielfache Entdeckungen eingehender zu verfolgen und verwoh in den Gang der Entwicklung seine eigne grosartige Anschauung der Natur.

Nicht früher als vor 2 Jahrhunderten wurde die exacte Naturforschung eines Galilaeo und Newton Allgemeingut der Philosophie. Die Errichtung einer Reihe von wissenschaftlichen Academien in den civilisirtesten Ländern Europas charakterisirt diesen Zeitpunkt. In Deutschland entstand damals die Augusta Leopoldina, sie zählte die berühmtesten Beobachter als Mitglieder; fast gleichzeitig erhob sich in Italien die Academia del Cimento, die Schule der experimentellen

Kunst, und in England wie in Frankreich creirte man Sammelplätze allgemeiner Wissenschaften: die „royal society“ und die „académie des sciences.“

2000 Jahre hatte Europa vorüber gehen lassen, ehe es wieder an Naturanschauung arbeitete; die ganze Zwischenzeit verschlang die rohe Bekämpfung der Völker zum Ausgleich der Rassen und Meutungen.

Und wo begann diese moderne Philosophie! Sie trat ein, wo der scharfe Verstand der Griechen die Anschauung der Natur gelassen; die Bahn war bereits geebnet, der Weg war vorgeschrieben. Leucippus ist der Vater Daltons; jener sprach zuerst die philosophische Idee von der Existenz der Atome aus, dieser verschaffte der Theorie die experimentelle Unterlage. Und so wie Cuvier den ordnenden Geist und das klare Urtheil eines Aristoteles entfaltete, wie Galilaeo und Newton die modernen Schüler des Archimedes und Plato waren, so finden wir die Ideen Faraday's über Materie, Atome, Kräfte und Bewegung gleich denen der alten griechischen Philosophen.

Wir trennen heute die concrete Materie von den mechanischen Kräften und separiren von beiden das Organisirte, das nur durch Leben Entstehende. Die Griechen lösten Alles auf in die Elemente Wasser, Erde, Luft und Feuer; die ersten drei concrete Repräsentanten des Festen, Flüssigen und Gasförmigen, das Feuer endlich das Wesen der Bewegung.

Für uns gelten heute noch die Elemente Lavoisiers und die Atome Daltons. Doch sollte nicht, wie in der Astronomie auf Kepler ein Newton folgte, auch unsere Wissenschaft noch tieferer Generalisation entgegensehen?

Gewifs spricht die Widerstandsfähigkeit gegenüber der langen Zeit mit ihren schnellen, energischen und den langsam unendlich wirkenden Veränderungen für die Einfachheit unserer Elemente. Aber wir werden nur genöthigt, sie als Körper einfacher Ordnung anzuerkennen: ihre grosse Anzahl, wie die numerischen Verhältnisse der Atomgewichte, das gleiche Verhalten mit als zusammengesetzt erkannten, organischen Radikalen, vielfache Parallelbeziehungen der Elementreihen lassen uns weitere Auflösung unserer Grundstoffe mit Sicherheit annehmen.

Wir kennen bis jetzt die einfachste Materie nicht. Unsere gegenwärtige Ansicht über Materie ist nicht so sehr verschieden von der griechischen Auffassung und betreffs der mechanischen Kräfte lehrte uns Faraday mit Anderen Electricität in Wärme, Wärme in Licht und Electricität umzusetzen; wir finden Bewegung als ein in verschiedener Form herrschendes Agens.

Wir wissen heute durch Versuche von St. Claire Deville, wie

chemische Zersetzung einfachen Erscheinungen gleicht; wie Phänomene der Zersetzung durch Hitze übereinstimmen mit denen, die wir beim Verdampfen einer Flüssigkeit in *vacuo* beobachten. Wir verstehen heute durch Graham das Wesen der Diffusion, der Capillarität, wir erkennen die chemische oder mechanische Condensation des Wasserstoffs durch Palladium oder Platin.

Trotzdem wir aber die mechanische Kraft so genau studirten und sie in verschiedener Form berechnen, so kennen wir doch ihre letzte Ursache nicht.

Noch mehr verschleiert ist uns die Lebenskraft, die organisirte Materie.

Wohl können wir Producte der organisirten Zelle künstlich aus einfacher Kohle u. s. w. aufbauen, aber das Wesen der Zelle selbst blieb verschlossen.

Erzeugnisse einer Zelle stehen den mineralischen Körpern sehr nahe. Sie sind Verbindungen, welche die Stelle einfacher Elemente einnehmen können; sie verhalten sich wie einfache Oxyde oder Salze; ihre Radikale kann man mit Elementen verbinden, durch Metalle ersetzen und vice versa. Wohl haben uns die Synthesen von Wöhler und Liebig, die vorzüglichen Arbeiten von Hofmann, Würtz und Kolbe, wie die ergiebigen Speculationen Williamsons Schritt um Schritt vorwärts geführt und uns erkennen gelehrt, was wir nicht ahnten, aber trotz alledem, wir können nur krystallisierte Materie aus unsren Elementen aufbauen; kein Physiologe, kein Chemiker hat je den Beginn noch das Ende des Lebens gesehen. Vereinfachen wir auch als Zoologen die Anzahl animalischer Arten und reduciren wir sie auf acht oder zehn, wir kommen mit diesen Typen doch nicht über die Zelle, über das Organisirte hinaus.

Wir haben zwar einfache Körper erkannt, deren Verbindungen analytisch und synthetisch verfolgt, sie aufgesucht oder dargestellt, wenn wir sie brauchten; wir haben nur mechanische Kräfte unterthan gemacht, und wir bewundern und studiren die schönen Formen und reichen Producte des Lebens, aber endliche Materie, endliche Ursache der Kraft und das Wesen des Lebens blieb uns verschlossen.

Alles was wir gethan haben war weitere Entwicklung griechischer Philosophie, gestützt auf das Experiment. Diesem Studium gehörte als einer der edelsten Forscher Faraday an, der groß und glücklich im Experiment, auf breiter Basis der Speculation das Erforschte verband und an Erhabenes glaubte, wo die Naturforschung ihr Ende erreicht hat.

Die Rede war ein Meisterwerk von Oratorik und gewandter Exposition, sie hinterliess allgemein einen tiefen Eindruck.

Hr. Tyndall und Odling sprachen den Dank der Versammlung aus.

In einem Meeting, am 20. Juni, bei dem der Prinz von Wales den Vorsitz führte, wurde die Errichtung eines Denkmals für Faraday beschlossen. Die Präsidenten der verschiedenen Societäten werden das Comité bilden. Der Maximal-Beitrag wurde auf fünf Guineen gesetzt.

Auch bei dieser Gelegenheit sprach Dumas und verweilte in seiner Rede hauptsächlich bei den wissenschaftlichen Verdiensten und den persönlichen, hohen Eigenschaften Faradays.

Zu Ehren Dumas gaben die Mitglieder der Chemischen Gesellschaft ein Essen, das, wie die Soirée in Williamsons Haus, fast alle Chemiker Englands versammelte.

#### 119. O. Meister, aus Zürich am 2. Juli.

Von der hiesigen „Chemischen Harmonika“ zum Secretär ernannt, erlaube ich mir, Ihnen folgende Notiz zu übermitteln.

In der Sitzung der Chemischen Harmonika vom 22. Juni theilten die HH. Merz und Weith mit, dass auf siedendes Anilin freier Schwefel unter lebhafter Schwefelwasserstoff-Entwicklung und Bildung einer noch nicht näher untersuchten schwefelhaltigen Base einwirkt. Auch andre organische Körper, z. B. Acetanilid, Glycerin, Naphtalin u. s. w. werden durch Schwefel angegriffen. Ueberhaupt verhält sich dieses Element häufig analog den Halogenen.

Die gewöhnliche Angabe, dass Schwefel und Wasserstoff keine directe Bindung eingehen, beruht auf Irrthum. Wird Wasserstoff durch siedenden Schwefel geleitet, so entsteht reichlich Schwefelwasserstoff. Der Versuch empfiehlt sich, bei passend eingeschalteten Metalllösungen, als Collegienexperiment, um die Synthese des Schwefelwasserstoffs aus den Elementen zu zeigen.

---

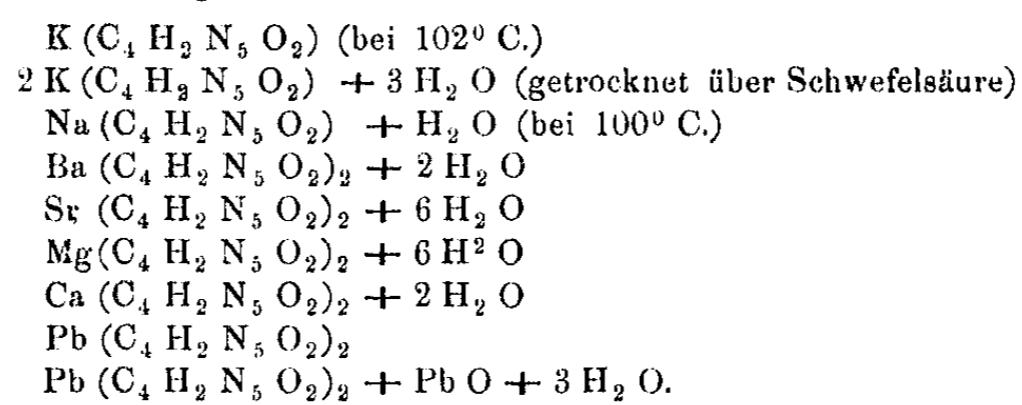
#### 120. W. Gibbs, aus Cambridge (Amerika) am 21. Juni.

Die erste Mittheilung, die ich die Ehre habe, als amerikanischer Correspondent der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu machen, bezieht sich auf eine eigene Untersuchung, nämlich auf die Einwirkung salpetrigsaurer Alkalien auf Harnsäure und deren Abkömmlinge. Die Abhandlung, von der ich hier einen Auszug gebe, wurde im April dieses Jahres vor der „National Academy of sciences“ gelesen.

Wenn Harnsäure mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kali oder Natron bei Gegenwart von Schwefelsäure erhitzt wird, so tritt starkes Aufbrausen ein, die Harnsäure löst sich vollständig und die Flüssigkeit

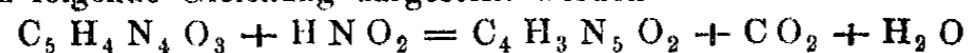
enthält Alloxan und Alloxantin. Beim Abdampfen auf dem Wasserbade wird eine reichliche Krystallisation von Parabansäure zugleich mit geringen Mengen einer rothen, flockigen Substanz und noch geringeren Mengen eines andern, in Wasser löslichen, lebhaft mit blauer Farbe fluorescirenden Körpers erhalten. Wenn Essigsäure an Stelle der Mineralsäure angewandt wird, ist die Wirkung sehr verschieden, die Harnsäure löst sich unter Aufbrausen wie vorher, aber die filtrirte Lösung setzt ein sehr voluminöses Salz ab, welches — wenn salpetrig-saures Kali angewandt war — die Formel  $C_4H_2KN_5O_2$  hat. Ich gebe der in diesem Salz enthaltenen Säure den Namen Stryphninsäure von στρυψός, adstringirend, bitter, mit Rücksicht auf den eigen-thümlichen Geschmack der Säure und ihrer löslichen Salze. Aus dem durch wiederholte Krystallisation gereinigten Kalisalze kann die Säure durch irgend eine Mineralsäure abgeschieden werden. Nach kurzer Zeit scheidet sich Stryphninsäure in kleinen, blaßgelben, körnigen Krystallen ab, die in heißem Wasser löslich sind und beim Abkühlen sich beinahe vollständig wieder ausscheiden.

Die Formel der Säure ist  $C_4H_3N_5O_2$ ; sie scheint einbasisch zu sein, zeigt schwach basische Reaction auf Lackmus und schmeckt bitter adstringirend. Die Salze der Stryphninsäure, die ich untersucht habe, sind folgende:

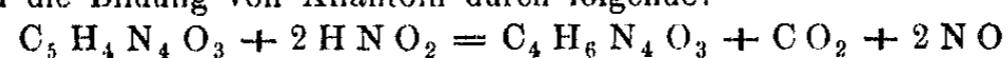


Diese Salze sind alle, mit Ausnahme der Bleisalze, in heißem Wasser löslich und scheiden sich, wie die Säure, beim Abkühlen der Lösung beinahe vollständig aus. Sie bilden alle feine, blaßgelbe Nadeln; Natron und Magnesiasalz können in gröfseren Krystallen erhalten werden und haben dann eine hellgelbe Farbe, das Bleisalz ist ein unlösliches, körnig krystallinisches Pulver; das Silversalz eine weißse gelatinöse Masse, die nicht rein genug zur Analyse erhalten werden konnte. Die Mutterlaugen, aus denen sich stryphninsaures Kali abgeschieden hat, enthalten Allantoin und oxalsaures Kali. Mit aller Sorgfalt und bei wiederholten Versuchen konnte ich keine anderen Producte auffinden. Das Gas, welches bei der Reaction entweicht, besteht aus Kohlensäure, Stickstoff und Stickoxyd zu beinahe gleichen Volumen. Die Bildung von Stryphninsäure aus Harnsäure kann

durch folgende Gleichung dargestellt werden:

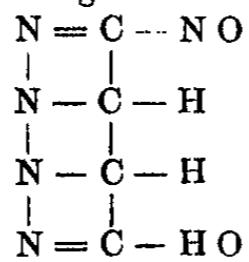


und die Bildung von Allantoin durch folgende:

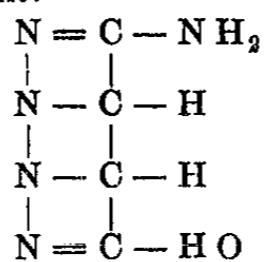


In der That ist übrigens die Menge der Stryphninsäure, die man aus einem bestimmten Gewicht Harnsäure erhält, weit geringer, als die Gleichung andeutet, sie beträgt nur 4 — 5% der angewandten Harnsäure.

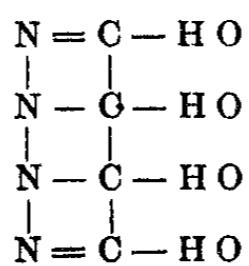
Da die Farbe der Stryphninsäure vermuten ließ, dass dieselbe eine Nitroverbindung sei,  $C_4 H_3 (NO) N_4 O$ , so versuchte ich die Einwirkung reducirender Mittel. Natriumamalgam, Magnesium und Zink mit Salzsäure greifen die Stryphninsäure bald an. Die Lösung wird gelb, schliesslich tief orangeroth und setzt Gruppen von matt-carmoisinrothen Krystallen ab, die vielleicht Amidostryphninsäure sind,  $C_4 H_3 (NH_2) N_4 O$ , die ich aber wegen ihrer geringen Menge nicht weiter untersucht habe. In Uebereinstimmung mit den Ansichten über die Constitution der Harnsäure und ihrer Abkömmlinge, die ich an einem anderen Orte\*) entwickelt habe, betrachte ich die Stryphninsäure als einen Abkömmling der hypothetischen Tetracyansäure, so dass ihre rationelle Formel folgende wird:



Die Constitution der Amidostryphninsäure würde dann durch folgende Formel dargestellt:



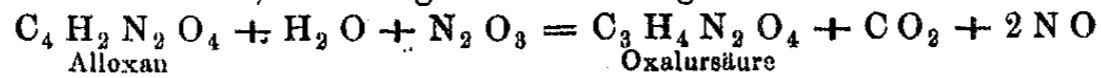
Tetracyansäure ist:



Alloxantin mit Essigsäure und salpetrigsauren Alkalien erhitzt,

\*) Silliman's Journal. Vol. 46, St. 289.

wird einfach zu Alloxan oxydirt, welches dann weiter in Oxalursäure verwandelt wird, nach folgender Gleichung:



Doch mag auch wohl Alloxan zunächst zu Parabansäure oxydirt werden, welche dann unter Aufnahme eines Moleküls Wasser in Oxalorsäure übergeht:



$$\text{und} \quad \text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$$

Bei längereim Kochen wird die Oxalursäure mehr oder weniger vollständig in Oxalsäure und Harnstoff gespalten, welcher letztere dann durch die wohlbekannte Reaction mit salpetriger Säure Stickstoff, Kohlensäure und Wasser bildet.

Alloxansäure, mit Essigsäure und salpetersauren Alkalien erhitzt, lieferte als Endproduct nur Oxalsäure; es ist aber wahrscheinlich, dass dabei Oxalursäure als intermediäres Product gebildet wurde, da ja Alloxansäure von Alloxan nur durch die Elemente des Wassers verschieden ist.

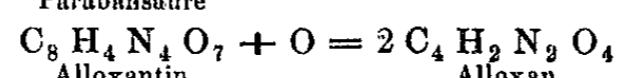
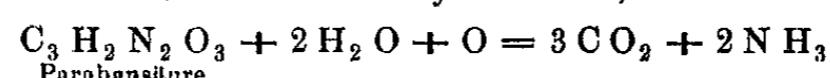
Wenn Parabansäure mit Essigsäure und salpetrigsauren Alkalien gekocht wird, so bildet sich zunächst Oxalursäure, nach längerem Kochen findet man nur noch Oxalsäure vor.

Dialursäure liefert unter denselben Bedingungen schöne Krystalle von Allantoin, keine andere organische Substanz wurde dabei gefunden. Die Einwirkung wird wahrscheinlich ausgedrückt durch die Gleichung:



Murexid wird beim Kochen mit Essigsäure und salpetrigsauren Alkalien nicht merklich verändert.

Im Anschluß hieran habe ich auch die Einwirkung von übermangansaurem Kali auf saure Lösungen der Harnsäure-Abkömmlinge untersucht. Es wurden dabei heiße Lösungen und freie Schwefelsäure angewandt. Das allgemeine Resultat war, daß man es zu keiner scharf definirten Endreaction bringt, wenn Harnstoff das Product der Endreaction ist; in anderen Fällen ist die Endreaction hinreichend klar, so z. B. nehmen Parabansäure und Alloxantin auf je ein Molecül Substanz ein Atom Sauerstoff zur Oxydation auf; die Endreaction ist:



## Mittheilungen.

### 121. Alex. Naumann: Ueber das Bestehen von Molecülverbindungen in Gasform.

Vor einiger Zeit habe ich\*) das Phosphorpentachlorid unter den dissociationsfähigen Körpern aufgeführt und aus den für 6 verschiedene Temperaturen von Cahours bestimmten Dampfdichten die zu gehörigen Procente der Zersetzung berechnet, unter der Voraussetzung, daß das Molecül  $\text{PCl}_5$  in Gasform bestehen könne. Unterdeß ist diese Voraussetzung bestätigt worden durch die Dampfdichtebestimmungen von Würtz\*\*), welche bei sehr niederer Temperatur für das Phosphorpentachlorid auf die dem Molecül  $\text{PCl}_5$  entsprechende normale Dichte 7,2 hinweisen. Es würde sonach die Annahme der Fünferthigkeit des Phosphors geboten sein, wenn die Möglichkeit des Bestehens von Molecülverbindungen in Gasform verneint werden müßte und es also nicht mehr gestattet wäre, das Phosphorpentachlorid als eine Molecülverbindung von  $\text{PCl}_3$  und  $\text{Cl}_2$  aufzufassen.

Es veranlaßt mich dies, die Möglichkeit des Bestehens von Molecülverbindungen in Gasform kurz zu erörtern, und zwar dabei mich stützend auf die Anschauungen über die verschiedenen Körperzustände, welche sich auf Grund der mechanischen Wärmetheorie ausgebildet haben. Diese Grundlage erscheint um so mehr berechtigt, als die mechanische Wärmetheorie, nachdem sie schon seit etwa einem Jahrzehnt eine ausgebreiteter Bedeutung in der Physik gewonnen hat, gegenwärtig der vollständigen Beherrschung dieser Wissenschaft zu strebt und abgesehen davon, daß der zu behandelnde Gegenstand mehr physikalischer Natur ist, die von den Physikern schon gewonnenen und befestigten Anschauungen und Ergebnisse dieser Theorie auch auf die unter dem Namen der chemischen Vorgänge begriffenen Naturerscheinungen ihre Anwendung finden müssen.

Die mechanische Wärmetheorie faßt die Wärme auf als Bewegung der Bestandtheile der Körper, indem sie Bewegungen sowohl der Moleküle als auch der diese zusammensetzenden Atome annimmt. Ueber die Bewegung der Moleküle in den 3 Aggregatzuständen macht man sich folgende Vorstellungen.\*\*\*) Im festen Körperzustand ist die lebendige Kraft der Molecularbewegungen nicht groß genug, um die Molecularanziehung zweier benachbarter Moleküle zu überwinden. Es bewegen sich die Moleküle um gewisse Gleichgewichtslagen, welche

\*) Ann. Chem. Pharm. 1867, Suppl. V., 348.

\*\*) Diese Berichte 1869, 162.

\*\*\*) Vgl. R. Clausius, Pogg. Ann. C., 358, im Ausz. Jahresber. für Physik f. 1857 von Fr. Zammmer, 39; besonders L. Dossios, Vierteljahrsschrift der Zürcherischen naturforschenden Gesellschaft, XIII., 3, im Ausz. Jahresber. für Chemie f. 1867, 92.

sie nur unter dem Einflusse fremder Kräfte ganz verlassen können. Im flüssigen Zustande vermag die lebendige Kraft der Moleküle die Anziehung zweier benachbarter Moleküle zu überwinden, wenn auch die lebendige Kraft eines einzelnen Moleküls nicht im Stande ist, die Gesammtanziehung der übrigen Moleküle zu überwinden. Die Moleküle haben keine bestimmte Gleichgewichtslage mehr. Im gasförmigen Zustande vermag die lebendige Kraft eines Moleküls auch die Gesammtanziehung der übrigen Moleküle zu überwinden. Die einzelnen Moleküle bewegen sich geradlinig fort, bis sie an andere Moleküle oder an feste Körper, Wände und dergleichen anstoßen; sie prallen aber von da gleich elastischen Körpern wieder ab, um abermals eine geradlinige Bewegung anzunehmen u. s. f. Vermehrt man die lebendige Kraft der Molecularbewegung eines festen Körpers durch Erwärmen, so tritt der flüssige Zustand dann ein, wenn die lebendige Kraft der Moleküle gerade so groß geworden ist, um die Anziehung zweier benachbarter Moleküle überwinden zu können. Wenn durch ferneres Erwärmen des geschmolzenen oder überhaupt eines flüssigen Körpers die lebendige Kraft der Moleküle fortwährend zunimmt, so dauert der flüssige Zustand so lange an, bis die lebendige Kraft der einzelnen Moleküle auch die Gesammtanziehung der übrigen Moleküle zu überwinden vermag, wo dann der gasförmige Zustand eintritt.

Nach dieser Erörterung der mit der lebendigen Kraft der Molecularbewegungen zusammenhängenden Bedingungen des Uebergangs in die Gasform, sind noch die mit den Bewegungen der Molekülbestandtheile zusammenhängenden Bedingungen der Zersetzung einer chemischen Verbindung nach festen Verhältnissen, sei es einer Atom-, sei es einer Molekülverbindung, darzulegen.

Mit der Bewegung der Moleküle ist eine Bewegung der Bestandtheile derselben schon wegen des Anstoßens der Moleküle an einander und an Gefäßwände nothwendig verknüpft, und zwar muß die lebendige Kraft der Molecularbewegungen zur lebendigen Kraft der Atombewegungen — jedenfalls bei Gasen und wohl auch bei flüssigen und festen Körpern — in einem für jeden Körper von der Zusammensetzung des Moleküls abhängigen, aber bei allen Temperaturen constanten Verhältnisse stehen.\*). Beim Erwärmen nimmt dann proportional der absoluten (von  $-275^{\circ}\text{C}$ . an gezählten) Temperatur sowohl die lebendige Kraft der Molecularbewegung als auch die lebendige Kraft der Bewegungen der Bestandtheile innerhalb des Moleküls zu. Ist nun letztere so groß geworden, daß sie die gegenseitige Anziehung der Atome oder Atomgruppen, welche für Molekülverbindungen ihrerseits wiederum Moleküle darstellen können, zu überwinden ver-

\*) Vgl. Clausius, Bogg. Ann. 1857, C., 355.

mag, so tritt Zersetzung des Moleküls ein in solche Bestandtheile, welchen bei den geänderten Verhältnissen die Fähigkeit zukommt, als Moleküle zu bestehen.

Demnach wird ein Körper in den Gaszustand übergehen, wenn durch Temperatur-Erhöhung die lebendige Kraft der Molecularbewegung so groß geworden ist, daß sie die Anziehung eines Moleküls durch sämmtliche übrige Moleküle zu überwinden vermag. Es wird ferner dieser Uebergang in Gasform dann stets ohne Zersetzung stattfinden, wenn die der Molecularbewegung entsprechende lebendige Kraft der Bewegungen der Molekülbestandtheile nicht ausreicht, um die Anziehung der Bestandtheile zu überwinden.

Es steht aber der Vorstellung durchaus Nichts entgegen, daß bei bestimmten Temperaturen auch für eine Molekülverbindung die lebendige Kraft der zusammengesetzten Moleküle groß genug sein kann, um die Anziehung jedes einzelnen derselben durch alle übrigen zu überwinden, ohne daß deshalb die lebendige Kraft der Bewegungen der Bestandtheile ausreicht, um das Molekül in die es zusammensetzen Einzelmoleküle zu zerlegen. Es kann daher auch für eine Molekülverbindung die Temperatur des Uebergangs in Gasform niedriger liegen als die Zersetzungstemperatur.

Wenn für das als Molekülverbindung betrachtete Phosphorpentachlorid die Anziehung des Moleküls  $\text{PCl}_3$  zum Molekül  $\text{Cl}_2$  so stark ist, daß sie bei bestimmten Temperaturen nicht überwunden werden kann durch die lebendige Kraft der Bewegungen, vermöge welcher  $\text{PCl}_3$  und  $\text{Cl}_2$  sich von einander zu entfernen streben, und wenn zugleich bei denselben Temperaturen die lebendige Kraft des zusammengesetzten Moleküls  $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$  die Anziehung desselben durch alle übrigen Moleküle  $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$  zu überwinden vermag: so wird das Phosphorpentachlorid als solches die Gasform annehmen, ohne in die beiden es zusammensetzen Moleküle  $\text{PCl}_3$  und  $\text{Cl}_2$  zu zerfallen. Es kann also die Annahme der Dreiertheit des Phosphors neben dem gasförmigen Phosphorpentachlorid bestehen.

Wichelhaus\*) sucht bei der stillschweigenden Voraussetzung, daß die Gasform nicht den Molekülverbindungen, sondern nur den Atomverbindungen zukommen könne, die Dreiertheit des Phosphors zu retten durch die Annahme der Möglichkeit eines Unterschieds zwischen der Mischung des wirklichen Dampfes eines festen Körpers mit anderen Gasen und der Auflösung des festen Körpers in letzteren, welche mit der Auflösung in einer Flüssigkeit verglichen wird. Nach den obigen Betrachtungen trifft die erwähnte Voraussetzung, welche wohl zu diesem Erklärungsversuch die Veranlassung war, nicht zu,

\*) Diese Berichte II., 302.

wenn gleich ihre Richtigkeit ein bequemes Kennzeichen für Atomverbindungen bieten würde. Ferner erscheint aber die versuchte Erklärung selbst nach den dargelegten Anschauungen der mechanischen Wärmetheorie als unhaltbar. Die Moleküle eines in einer Flüssigkeit gelösten Körpers müssen in ihrer Beziehung zu den vorhandenen gleichartigen und ungleichartigen Molekülen den oben aufgestellten Bedingungen für den Flüssigkeitszustand genügen, wie die Moleküle des Lösungsmittels selbst, widrigenfalls theilweise oder gänzliche Ausscheidung in fester Form des gelösten Körpers für sich oder von Molekülverbindungen desselben mit dem Lösungsmittel (z. B. krystallwasserhaltiger Körper) erfolgt. In gleicher Weise muß ein in andren Gasen gelöster fester Körper den Bedingungen des Gaszustandes vollständig genügen, widrigenfalls er sich in flüssiger oder fester Form ausscheiden wird. Sollten die von Wichelhaus in Aussicht gestellten Versuche die erwarteten Volumbeziehungen ergeben, so würde dadurch nur der experimentelle Beweis für die ohnehin gebotene Voraussetzung erbracht sein, daß die Anziehungen der verschiedenartigen Moleküle einer Gasmischung andere sein können als die Anziehungen der gleichartigen Moleküle der einzelnen die Gasmischung zusammensetzenden Bestandtheile.

Bei Annahme meiner Erklärung wird der von Wichelhaus erstrebt Zweck erreicht, ohne daß man in die bedenkliche Nothwendigkeit versetzt wäre, sich eine Vorstellung zu machen von einer Lösung fester Körper in Gasen, bei welcher die ersteren den festen Aggregatzustand nicht aufgeben.

Gießen, 1. Juli 1869.

#### Berichtigungen

in No. 11:

Seite 300, Zeile 2 v. u. lies: Druckes, selbst wenn statt Druckes selbst, wenn.  
Seite 301 gehört das Citat: Zeuner, Mech. Wärmetheorie, S. 289 zu Zeile 14 von oben nach „Zahlenwerthe geliefert haben“.  
Seite 314, Zeile 2 lies: Octyglycols statt Acetylglycols.

Für die nächste Sitzung (12. Juli) sind folgende Vorträge angekündigt:

- 1) A. W. Hofmann: Ueber künstliche Farbstoffe.
- 2) C. Rammelsberg: Ueber Turmaline.
- 3) A. Oppenheim: Ueber die Umwandlung organischer Jod-Verbindungen in Bromide.
- 4) L. Darmstädter und H. Wichelhaus: Ueber Abkömmlinge des Naphtalins.

