

suchten Anilincondensationsproducte von Schiff nur im amorphen Zustande erhalten worden sind. Weitere Arbeiten ertheilen danach zur Feststellung der Richtigkeit der Schiff'schen Schlussfolgerungen erforderlich. Der eine von uns wird versuchen, auf experimentellem Wege eine Beantwortung der angeregten Fragen zu finden.

Correspondenzen.

564. C. Liebermann: Die Chemie auf der Naturforscher-versammlung in München 1877.

Programmmässig war bei der diesjährigen Naturforscherversammlung die wissenschaftliche Arbeit in den Vordergrund gestellt und den Festen und Vergnügungen nur ein sehr bescheidener Platz eingeräumt worden. Ihr Berichterstatter wird daher auch nur über Erstere zu referiren haben; jedoch ist vielleicht die Frage nicht unge-rechtfertigt, wie weit die strengere Handhabung des einen, allerdings wesentlichen, Zwecks der Versammlungen sich bewährt habe. Mit Sicherheit wird sich hierüber erst entscheiden lassen, wenn die Leistungen aller Sectionen vorliegen werden. Nicht verkennen lässt es sich, dass gerade die erwähnte Massregel den gesellig-wissenschaftlichen Verkehr erleichtert hat, der dem entsprechend, trotz der Zerstreuungen einer grossen Stadt, in den Einzelsectionen, namentlich auch in der chemischen, ein sehr reger war. Es wollte jedoch Ihrem Bericht-erstatte scheinen, als sei andererseits der Verkehr diesmal mehr als sonst in die engeren Sectionsgrenzen gebannt geblieben und als seien die sonst durch die Feste in leichter und angenehmer Weise vermittelten und so wünschenswerthen Beziehungen zu Berufsgenossen entfernterer naturwissenschaftlicher Fächer diesmal nicht zu ihrem vollen Rechte gelangt.

Die Sitzungen der

chemischen Section

fanden im chemischen Auditorium des Polytechnikums statt, welches Erstere nebst dem chemischen Laboratorium der Anstalt in freundlichster Weise von Herrn Erlenmeyer zur Verfügung der Fachgenossen gestellt war, und in der That übertags einen der Sammelpunkte der Chemiker bildete. Neben diesem, in vieler Hinsicht noch heute muster-gültigen Laboratorium, fesselte das von Herrn Baeyer an Stelle des ehemals Liebig'schen in der Arcisstrasse neuerbaute und im äusseren Bau sowie in den Haupttheilen der inneren Einrichtung fast vollendete „Laboratorium der Akademie der Wissenschaften“ (zogl. Universitäts-

laboratorium) fortdauernd die allgemeine Aufmerksamkeit. Allseitig fanden sowohl die Art, wie bezüglich des Ganzen hier für die drei Haupterfordernisse eines chemischen Laboratoriums: Platzfülle, gute Luft und Licht, bei Vermeidung jedes unnützen Luxus gesorgt ist, als auch die Details der zum Theil neuersonnenen inneren Anlagen die lebhafteste Anerkennung.

In der ersten Sitzung wählte die Section Herrn Baeyer, der sie auch als Einführender mit einer Ansprache eröffnet hatte zum Vorsitzenden.

In dieser Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten.

Der Vorsitzende machte im Namen des Herrn Ad. Wurtz, (Paris) welcher der an ihn ergangenen Einladung zur Naturforscherversammlung nicht folgen zu können bedauerte, eine Mittheilung über die Constitution des Chloralhydratdampfs. Herr Wurtz hat früher gezeigt, dass das wasserhaltige oxalsaure Kali sein Krystallwasser nicht verliert, wenn man es bei 79° oder 100° in einer Chloralhydrat-atmosphäre erhitzt, in der die Tension des Wasserdampfs gleich oder ein wenig höher als die Dissociationstension des wasserhaltigen Salzes bei derselben Temperatur ist. Jetzt hat Herr Wurtz gefunden, dass umgekehrt entwässertes oxalsaures Kali in einer Chloralhydrat-atmosphäre in der die Tension des Wasserdampfs die Dissociationstension des wasserhaltigen Salzes bedeutend übertrifft, langsam Wasser aufnimmt. Die Versuche wurden bei 100° in zwei neben einander stehenden Hofmann'schen Dampfdichteröhren so ausgeführt, dass die eine Chloralhydratdampf von der Tension T , die andere gleiche Volume Luft und Wasserdampf von der Tension T enthielt, demnach die Tension des Wasserdampfs in beiden Fällen $\frac{T}{2}$ betrug. In einem dritten Versuch enthielt das Vergleichsrohr an Stelle der Luft ein gleiches Volum Chloroformdampf. In allen Fällen fand in Folge der Einführung des wasserfreien Salzes und der von ihm ausgehenden Wasseranziehung eine gleichmässige Contraction statt, wie folgende Tabelle zeigt:

	Dauer	Das Quecksilber stieg		
		im Chloralhydratdampf	in feuchter Luft	in feuchtem Chloroform
1. Vers.	11 Std.	13.2 Mm.	16.2 Mm.	— Mm.
2. -	33 -	34.5 -	37.3 -	— -
3. -	10 -	20.9 -	— -	21.3 -

Da sich das wasserfreie Salz im Chloralhydratdampf ganz wie im freien Wasserdampf verhielt, so schliesst Herr Wurtz, dass der Chloralhydratdampf bei der Versuchstemperatur in Chloral- und Wasser-Dampf zerfallen ist.

Herr Guthrie (London) sprach über Kryohydrate. Kühlt man eine sehr verdünnte wässrige Lösung von Salpeter langsam immer tiefer unter

0° ab, so scheidet sich so lange fortwährend reines Eis aus, bis die Lösung 11.2 pCt. Salpeter euthält, wobei sie die Temperatur -2.6° zeigt. Eine bei 0° gesättigte Salpeterlösung scheidet beim Abkühlen umgekehrt Salpeter aus, bis bei -2.6° dieselbe Concentration von 11.2 pCt. Salzgehalt erreicht ist. Bei weiterem Abkühlen erstarren jetzt beide Lösungen zu einer krystallinischen Masse von nicht wechselnder Zusammensetzung. Alle in Wasser löslichen Salze verhalten sich ähnlich. Der Vortragende hält diese krystallinischen Massen für eigenthümliche Hydrate und bezeichnet sie als Kryohydrate. Auch Alkohol, Aether, Glycerin u. A. bilden Kryohydrate. Die Temperatur einer Kältemischung kann natürlich nie unter die Bildungstemperatur des entsprechenden Kryohydrats sinken.

Gegen die Erklärung der vom Vortragenden richtig beobachteten Thatsachen wendet Herr Pfaundler (Innsbruck) ein, dass die Kryohydrate keineswegs chemische Verbindungen zu sein brauchen, sondern unter eigenthümlichen Verhältnissen entstandene und desshalb in ihrer Zusammensetzung constante Gemische von Eis und Salz sein dürften.

Herr H. W. Vogel (Berlin) erläutert seinen Universalapparat für spectroscopische Beobachtungen, der seitdem in diesen Berichten 1877, S. 1428 beschrieben ist.

Herr W. Lossen (Heidelberg) sprach über die Metamerie der substituirtten Hydroxylamine. Anknüpfend an die von ihm und seinen Schülern bereits früher in Liebigs Annalen (Bd. 175, 275; Bd. 175, 327; Bd. 181, 388; Bd. 182, 220 und Bd. 186, 45) gemachten Mittheilungen hob der Vortragende hervor, dass die früher von ihm gegebenen Formeln der drei metameren Anisylidibenzoylhydroxylamine, des:

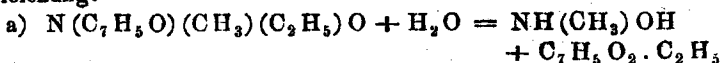
- 1) Benzanisbenzhydroxylamin $N(OC_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)$
- 2) Dibenzanishydroxylamin . $N(OC_7H_5O)(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)$
- 3) Anisdibenzhydroxylamin . . $N(OC_8H_7O_2)(C_7H_5O)(C_7H_5O)$

sowie der analogen metameren drei Benzoylbisanisylhydroxylamine keine Structurformeln im strengen Sinne seien, weil sie den Unterschied zwischen 1 und 2 unerklärt liessen. Wasserstoff 1 (conf. Ann. 175, 275) zeige allerdings einen grösseren Unterschied von 2 und 3 als diese unter sich und müsste als Hydroxylwasserstoff angesehen werden, falls man überhaupt die Formel $N.(OH)H_2$ für Hydroxylamin noch zulassen wolle. Aber auch die beiden Verbindungen:

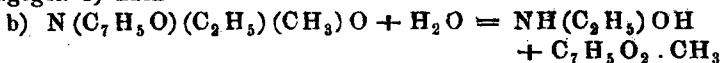
a) Aethylbenzhydroxamsaures Methyl $N(C_7H_5O)^1(C_2H_5)^2(C_2H_5)^3O$ und

b) Methylbenzhydroxamsaures Aethyl $N(C_7H_5O)^1(C_2H_5)^2(CH_3)^3O$ in denen nur 2 und 3 vertauscht sind, seien noch metamer, da sie

unter dem Einfluss der Salzsäure verschieden und zwar a) nach der Gleichung:



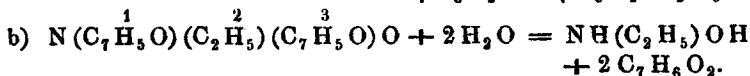
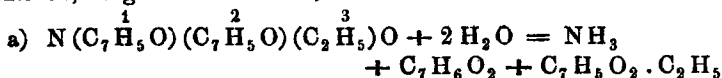
dagegen b) nach



zerfiel. Eine noch grössere Verschiedenheit zeigten nun zwei analoge neuerdings verglichene Metamere, a) der Dibenzhydroxamsäureäthyl-

äther $\text{N}(\overset{1}{\text{C}_7\text{H}_5\text{O}})(\overset{2}{\text{C}_7\text{H}_5\text{O}})(\overset{3}{\text{C}_2\text{H}_5})\text{O}$ und b) eine aus Waldsteins Silberverbindung des Benzhydroxamsäureäthyläthers durch Chlorbenzoyl dargestellte Verbindung $\text{N}(\overset{1}{\text{C}_7\text{H}_5\text{O}})(\overset{2}{\text{C}_2\text{H}_5})(\overset{3}{\text{C}_7\text{H}_5\text{O}})\text{O}$.

Beide zerfallen gleichfalls unter dem Einfluss der Salzsäure verschieden, es giebt nämlich:



Wie aus den zuletzt angeführten Reactionen besonders deutlich hervorgeht, besteht demnach auch zwischen den Stellungen 2 und 3 ein so grosser Unterschied, dass vorläufig die Frage, ob das Hydroxylamin überhaupt Hydroxyl enthält, unentschieden bleiben muss.

Im Anschluss an den vorstehenden Vortrag wies Herr Wislicenus (Würzburg) darauf hin, dass diese und manche ähnliche That-sachen immer mehr dahin drängten, die chemische Betrachtung bis auf die räumliche Lagerung der Atome im Molekül auszudehnen. Trotz des ihm von Kolbe wegen seiner Empfehlung des van't Hoff'schen Schriftchen gemachten Vorwurfs des Spiritismus, von dem er sich übrigens ganz frei fühle, halte er die van't Hoff'sche Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoff für eine mathematisch vollkommen berechtigte Erweiterung unserer chemischen Anschauungen und halte ihre Ausdehnung auf das fünfwerthige Stickstoffatom für nothwendig. Dann würden sich, zumal unter Berücksichtigung des Satzes, dass alle das Molekül bildenden Atome, auch die nicht direct gebundenen, noch chemische Anziehung auf einander ausübten, auch die von Herrn Lossen beobachteten That-sachen erklären lassen.

In der 2. Sitzung führte Herr Wislicenus den Vorsitz.

Herr Poleck (Breslau) theilte gemeinschaftlich von ihm und Biefel angestellte Versuche über die letalen Mengen giftiger Gase mit, von denen Kohlendunst, Leuchtgas und Kohlensäure untersucht wurden. Zu den Versuchen dienten Kaninchen, welche man, in Drathkäfige

gesperrt, entweder in einem 150 Cc. fassenden Glaskasten oder in einem eigens dazu hergerichteten, 6 Cm. fassenden und behufs der Beobachtung mit Glasscheibenthür versehenem Zimmer der Einwirkung der giftigen Gase aussetzte. Das Einleiten der Gase fand in einiger Entfernung von den Versuchsthiere statt, Rührvorrichtungen bewerkstelligten eine gleichmässige Vertheilung, während Aspiratoren gestatteten, in jedem Stadium des Versuchs aus der unmittelbaren Nähe des Thiers Gasproben zu nehmen, und sie mittelst der Bunsenschen Methode zu untersuchen. Die Versuchsergebnisse waren folgende: Bei Kohlendunst aus glühenden Steinkohlen trat der Tod bei einer, aus 4 nahe übereinstimmenden Analysen ermittelten, Zusammensetzung der Luft von 6.56 pCt. CO_2 , 0.46 pCt. CO, 13.4 pCt. O und 79.58 pCt. N ein. Kohlenoxyd war spectroscopisch im Blut aller, auch der vor Eintritt der letalen Wirkung entfernten Thiere nachweisbar. Zucker im Harn fand sich nur bei langsamem Verlauf der Intoxication, nie beim Auftreten heftiger tonischer oder klonischer Krämpfe.

Bei Leuchtgas war das tödtliche Gasgemisch immer explosiv; bei einem angewandten Leuchtgas von der Zusammensetzung 30.8 pCt. CH_4 , 53.1 pCt. H, 6.8 pCt. CO, 0.4 pCt. O, 1.9 pCt. N, 2.1 pCt. CO_2 und 4.8 pCt. schwere Kohlenwasserstoffe wurde die tödtliche Mischung aus 2.4 pCt. CH_4 , 4.4 pCt. H, 1.5 pCt. CO, 19.1 pCt. O, 72.2 pCt. N und 0.3 pCt. schwere Kohlenwasserstoffe bestehend gefunden.

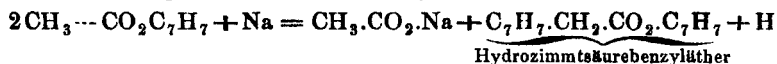
Bei Kohlenoxyd ergaben sich 1.94 pCt., 1.53 pCt., 1.65 pCt., 1.02 pCt. als tödtliche Mengen; bei Kohlensäurevergiftung wurde die Zusammensetzung 50.4 pCt. CO_2 , 10.0 pCt. O und 39.6 pCt. N ermittelt; von Schwefelwasserstoff führten schon 0.06 pCt., 0.05 pCt., 0.37 pCt. zum Tod des Thiers unter heftigen Schreikrämpfen.

Der Vortragende folgerte aus seinen Versuchen, dass die Leuchtgasvergiftung bei Abwesenheit von, im normalen Leuchtgase stets fehlendem, Schwefelwasserstoff eine reine Kohlenoxydvergiftung sei; bei der Kohlendunstvergiftung aber gleichzeitig Kohlenoxyd, Kohlensäure und Sauerstoffmangel zur Wirkung gelange.

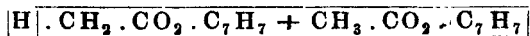
Herr Poleck beschrieb dann ferner eine quantitative Bestimmungsmethode des Schwefels im Leuchtgas, welche darin besteht, dass die Verbrennungsprodukte gemessener Gas mengen durch bromirte Natronlauge geleitet und der dadurch in Schwefelsäure übergeführte Schwefel als solche bestimmt wird.

Herr Conrad (Würzburg) sprach über die Einwirkung von Natrium auf Benzylacetat. Die im Würzburger Universitätslaboratorium unternommenen Versuche bezweckten, neue Aufklärung über die Acetessigätherbildung zu gewinnen. Bei der in Rede stehenden Reaction entstanden zimmtsäures Natron, Toluol, Hydrozimmtsäurebenzyläther, essigsäures Natron und Wasserstoff. Der Vortragende glaubt die complicirtere Reaction so erklären zu können, dass zuerst unter dem

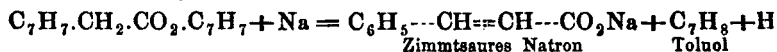
Einfluss des Na ein Platzwechsel zwischen einem Methylwasserstoffe eines Mol. Benzylacetat und der Benzylgruppe eines zweiten Mol. stattfindende entsprechend der Gleichung:



oder chematisch ausgedrückt:



wobei die drei letztgenannten Produkte entstehen; während er das zimmtsaure Natron und das Toluol aus dem zuerst gebildeten Hydrozimmtsäurebenzyläther nach der Gleichung:



entstanden annimmt.

Hr. Horstmann (Heidelberg) hielt einen Vortrag über die relative Verwandtschaft von Sauerstoff zu Wasserstoff und Kohlenoxyd, welcher seitdem in diese Berichte X, S. 1626 übergegangen ist.

Hr. Heumann (Darmstadt) machte Mittheilungen über das gelbe Silberultramarin (s. a. d. Ber. X, S. 991, 1345 und 1888), sowie über dessen Umwandlung durch Chloralkalien in blaues Natrium- und Kaliumultramarin.

In der dritten Sitzung der chemischen Section führte Herr Erlenmeyer den Vorsitz.

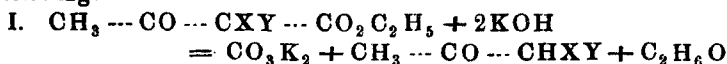
Hr. A. Fitz (Strassburg) berichtete über die von ihm beobachteten Gährungen des Glycerins, die durch zwei *Bacillus*arten hervorgerufen werden. Ihre einzelnen Vegetationsstadien erläuterte der Vortragende durch Zeichnungen. Beide lassen sich leicht rein cultiviren und jeder von ihnen spaltet Glycerin nach einer besonderen Richtung. Während *Bacillus subtilis* (Cohn) dasselbe zu Aethylalkohol vergäht, liefert der andere normalen Butylalkohol.

Hr. E. Schmidt (Halle) theilte mit, dass er Reichardt's Mercurialin, die flüchtige Base in *Mercurialis annua* und *perennis*, von Neuem untersucht und in jeder Hinsicht mit Methylamin identisch befunden habe.

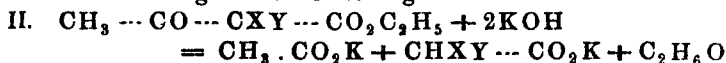
Der Vortragende hat ferner in Gemeinschaft mit Hrn. Sachsleben die Derivate der Isopropylessigsäure (Salze, Aether, Amid, Anilid und Brom-, Amido-, Oxyisopropylessigsäure) untersucht und sie mit den entsprechenden von Fittig und Clark dargestellten Derivaten der gewöhnlichen Baldriansäure identisch gefunden. Beim Erhitzen der Oxyssäure im zugeschmolzenen Rohr an 200° erhielt er ein Valerolactid von der Formel $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$.

Hr. Wislicenus sprach über die Versuche, welche in seinem Laboratorium mit zahlreichen von ihm und seinen Schülern dargestellten Alkylessigäthern ausgeführt worden sind, um die Art ihrer

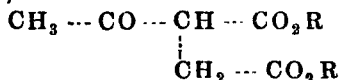
Spaltung durch Alkali zu erforschen. Neben der von Geuther und von Frankland und Duppa beobachteten und allgemein nach der Gleichung:



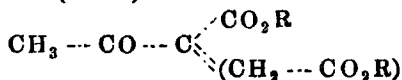
verlaufenden „Kohlensäureketonspaltung“ hat der Vortragende eine zweite nach der allgemeinen Gleichung:



stattfindende „Säurespaltung“ kennen gelehrt. Das Acetessigäthermolekül $\text{CH}_3 \cdots \text{CO} + \text{CXY} + \text{CO}_2 \text{R}$ spaltet sich dabei durch Wasseraufnahme das eine Mal bei a, das andere Mal bei b. Durch quantitative Feststellung der aus gewogenen Mengen Alkylacetessigäthers entstehenden Kohlensäure und der durch die gebildeten Fettsäuren verminderten Alkalinität war es möglich, den Antheil jeder dieser Reactionen festzustellen. Hierbei ergab sich, dass die erstere Reaction hauptsächlich bei verminderter, die zweite bei vergrößerter Concentration und Menge des Alkalis stattfindet, so dass sogar bisweilen ein Ueberwiegen der zweiten Reaction eintreten kann. Aber auch bei gleicher Concentration und Menge des Alkalis hängt dies noch mit vom angewandten Ester ab, so beim Acetsuccinester

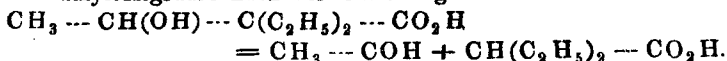


der mehr Essigsäure und Bernsteinsäure (nach II) als Kohlensäure und Acetpropionsäure (nach I) liefert und beim Acetricarballylsäureester



der fast nur Essigsäure und Tricarballylsäure (nach II) giebt.

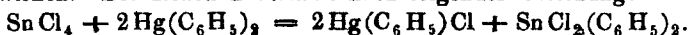
Der Vortragende berichtet ferner über einen von Hrn. Schnapp in seinem Laboratorium ausgeführten Versuch, der Diäthyl- β -Oxybuttersäure $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}(\text{OH}) \cdots \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdots \text{CO}_2 \text{H}$ Wasser zu entziehen. Während in diesem Falle (durch trockene Destillation) β -Oxybuttersäure $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}(\text{OH}) \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CO}_2 \text{H}$ und Monalkyl- β -Oxybuttersäure $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}(\text{OH}) \cdots \text{CXH} \cdots \text{CO}_2 \text{H}$ in Crotonsäure $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}=\text{CH} \cdots \text{CO}_2 \text{H}$ und Alkylcrotonsäure $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}=\text{CX} \cdots \text{CO}_2 \text{H}$ übergehen, tritt bei der Dialkyl- β -Oxybuttersäure eine derartige Wasserabspaltung überhaupt nicht, sondern ein directes Zerfallen zu Aldehyd und Diäthylessigsäure nach der Gleichung ein:



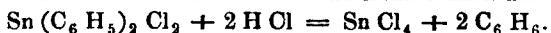
Hr. O. Witt (London) sprach über das Vorkommen von Aethylalkohol im Steinkohlentheer. Bei Brignonnet in Paris mit sehr grossen Mengen

sog. 90 proc. Benzols für ihn ausgeführte Fractionirungen ergaben ca. 5—6 pCt. eines von 60—78° übergehenden Productes, welches man, nachdem 1500—2000 Kgr. davon angesammelt worden waren, erneuter Fractionirung unterwarf. Die hierbei erhaltenen ungefähr 100 Liter niedrigst siedenden, trüben Destillats schieden sich in zwei Schichten, deren untere Schwefelkohlenstoff, und deren obere Aethylalkohol war. Letzterer wurde durch die Jodoformreaction und sein bei 67—68° siedendes Jodür erkannt. Die Menge des Alkohols schätzt der Vortragende auf 2 p. m. des Benzols. Dass der Alkohol kein zufälliger, sondern steter Begleiter des Benzols ist, wurde durch oft wiederholte Operationen, welche sich im Ganzen auf 150000 Kgr. Rohbenzol erstreckten, erwiesen.

Hr. Aronheim (Tübingen) machte Mittheilungen über phenylirte Zinnverbindungen. Da er solche bei früheren Versuchen durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Benzol (d. Ber. IX, S. 1898) nicht hatte erhalten können, so liess er jetzt in seinem gleichen Volumen Ligroïn gelöstes Zinntetrachlorid am Rückflusskühler auf Quecksilberdiphenyl einwirken. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Die durch ausgeschiedenes Quecksilberphenylchlorid schlammige, dunkle Masse wird filtrirt, aus dem Filtrat das meiste Zinnchlorid und Ligroïn abdestillirt, der Rückstand mit kaltem Wasser, welches das Zinnphenylchlorid und noch etwas Zinnchlorid löst, geschüttelt, und die so erhaltene wässrige Lösung auf 85° erwärmt. Hierbei scheidet sich das Zinnphenylchlorid als krystallinisch erstarrendes Oel aus. Beim Umkrystallisiren aus Ligroïn erhält man prachtvolle, glashelle Säulen des triklinen Systems, die von Hrn. Arzruni gemessen wurden. Sie schmelzen bei 42°, lösen sich unverändert in Alkohol und Aether und zersetzen sich mit Wasser langsam zu Zinnphenyloxychlorid $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl} \cdot \text{OH}$. Letzteres bildet ein in allen Lösungsmitteln unlösliches, bei 187° schmelzendes Pulver, giebt mit Salzsäuregas wieder die ursprüngliche Verbindung und zerfällt wie diese beim Kochen mit concentrirter Salzsäure in Zinnchlorid und Benzol nach der Gleichung:



Hr. Fittica (Giessen) hielt einen Vortrag über den seiner vierten Nitrobenzoësäure entsprechenden Aldehyd. Diese Mittheilung ist seitdem in diese Berichte X, 1630 veröffentlicht worden.

Hr. V. v. Richter (Breslau) besprach die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Oxaläther. Beim Erwärmen beider Substanzen erhält man den zuerst von Henry durch Einwirkung von POCl_3 auf Kaliumäthylloxalat dargestellten Chloroxalsäureäther $\text{COCl} \cdots \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ in weit bequemerer Weise. Er siedet bei 131° (Henry 140°). Ebenso giebt PBr_5 den Bromoxalsäureäther $\text{COBr} \cdots \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, eine bei 150° siedende, rauchende Flüssigkeit. Versuche, durch fortgesetzte

Einwirkung von PCl_5 auf Chloroxalsäureäther zum Oxalylchlorür $\text{COCl} \cdots \text{COCl}$ zu gelangen, führten noch zu keinem entscheidenden Resultat, dagegen entstand dabei Trichloressigäther nach der Gleichung:

$\text{COCl} \cdots \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{PCl}_5 = \text{POCl}_3 + \text{CCl}_3 \cdots \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$,
welcher sich durch Schütteln mit Wasser vom POCl_3 trennen liess.

Hr. E. v. Gerichten (Erlangen) sprach über Chlor- und Bromcymol. Beim directen Chloriren (in der Kälte mit Jod) und Bromiren von Cymol tritt das Halogen in die Orthostelle zur Methylgruppe. Es entsteht nur ein Chloreymol (Spt. 210—214°), welches durch Chlortoluylsäure (Schmp. 199—200°) hindurch die Oxytoluylsäure (Schmp. 203°) liefert, ebenso wie das von Landolph direct erhaltene Bromcymol durch Bromtoluylsäure (Schmp. 203°) hindurch diese Oxytoluylsäure giebt, welche auch von Flesch aus der dem Carvakrol entsprechenden Sulfoluylsäure erhalten wurde. Aus der als sicher angenommenen Constitution des Carvakrols folgt die angegebene des Chlor- und Bromcymols.

Das dem Carvakrol isomere Thymol liefert dagegen beim Austausch des Hydroxyls gegen Chlor (mittels PCl_5) ein isomeres Chloreymol (Sdp. 208—210°) das mit Salpetersäure oxydirt eine bei 122—123° schmelzende Chlortoluylsäure giebt.

Hr. Hell (Suttgart) berichtete über die Einwirkung von fein vertheiltem Silber auf Bromisobuttersäureäthyläther. Neben grossen Mengen von Nebenprodukten (Kohlensäure, Bromäthyl, Isobuttersäure und Methakrylsäureäther) wurde eine bei 288—239° siedende Substanz erhalten, welche in der That die erwartete Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$ besass, aber aus zwei unter sich und mit dem Korksäureäthyläther isomeren Verbindungen bestand. Nur die eine der beiden Isomeren ist durch Alkalien leicht verseifbar, wobei eine $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ zusammengesetzte Säure entsteht, die bei 95° schmilzt, in kaltem Wasser schwerlöslich ist, aus kochendem in bernsteinsäureähnlichen Formen krystallisirt und sich mit kochendem Wasser nicht verflüchtigt. Die andere Isomere giebt, durch Bromwasserstoffsäure zerlegt, gleichfalls eine Säure $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$, welche aber bei 146.5° schmilzt, in Wasser schwerer löslich ist und sich mit Wasserdämpfen vollkommen überdestilliren lässt. Neben der letzteren entsteht bei der Verseifung das ölige Anhydrid der Säure, welches ein schön krystallisirtes Imid $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2 \cdot \text{NH}$ giebt. — Das Entstehen zweier isomerer Säureäther in der von Hrn. Hell studirten Reaction ist bisher nicht erklärt, da, wenn Bromisobuttersäureäther eine einheitliche Verbindung ist, nur eine solche Verbindung erwartet werden kann.

Der vierten Sectionssitzung präsidirte Hr. P. Griess; (Burton, England) es wurden folgende Vorträge gehalten.

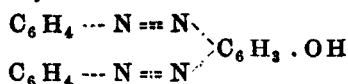
Von Ihrem Berichterstatter: 1) über Chinhydron und 2) über Pseudopurpurin. Beide sind seitdem in diesen Berichten X, S. 1614 und S. 1618 zum Abdruck gelangt.

Hr. E. Lippmann (Wien) machte Mittheilung über Paraffin und einige Derivate desselben, aus denen er bald eine bestimmte Formel für diese Verbindung ableiten zu können hofft.

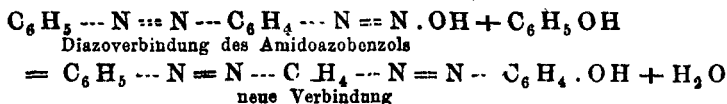
Hr. Krieger (Berlin) sprach über „die statische Theorie als nothwendiges Ergebniss einer rationellen Durchführung der jetzt herrschenden atomistischen Anschauungen.“ Der Vortrag kam jedoch bei dem den einzelnen Rednern gestatteten Zeitmaass nicht über die Einleitung hinaus und wurde abgebrochen, ohne zu wesentlich neuen Gesichtspunkten geführt zu haben.

Hr. Rohrbeck (Berlin) erläuterte den von ihm in den Handel gebrachten verbesserten Orsat'schen Apparat zur technischen Analyse der Rauchgase, welcher sich übrigens nicht sehr wesentlich von dem bekannten und von Anderen sowohl wie namentlich von Orsat selbst mehrfach verbesserten Apparat unterscheidet.

Hr. H. Caro (Ludwigshafen) berichtete über von ihm gemeinschaftlich mit Hrn. Schraube unternommene Untersuchungen über Diazoverbindungen. Sie haben dabei ein Isomeres des Griess'schen Phenolbidiazobenzols¹⁾



auf dem Wege erhalten, dass sie die Diazoverbindung des Amidoazobenzols mit Phenolkalium zusammenbrachten, wobei die Reaction genau analog der von Kekulé und Hiedegh beim gewöhnlichen Diazobenzol beobachteten verläuft. Die Gleichung



ergiebt zugleich die Constitution der neuen Verbindung. Dieselbe ist von den HHrn. Caro und Schraube noch weiter bewiesen worden dadurch, dass sie die Verbindung durch nascirenden Wasserstoff in Anilin, Paramidobenzol und Paramidophenol spalteten. Sie stellten ferner fest, dass die Diazoverbindung des Amidoazobenzols sich gegen Wasser, Alkohol, Phenole, Amide, Jodwasserstoffsäure u. a. genau wie die Diazoverbindung des Amidobenzols selbst verhält. Aus ersterer Verbindung wurde z. B. durch Einwirkung von Alkohol Azobenzol erhalten. Anilin giebt mit ihr einen neuen Amidoazokörper, der wiederum die Bildung einer Diazoverbindung zulässt. Dies führt zum Aufbau sehr complicirter Azoketten. Da auch mehrfach hydroxyirte, amidirte, sulfurirte u. a. Verbindungen sich mit den Diazoverbindungen immer wieder zu farbigen Verbindungen vereinigen

¹⁾ Durch Einwirkung von Diazobenzol auf Phenoldiazobenzol dargestellt.

lassen, so ist man im Stande, eine ungemein grosse Klasse derartiger Verbindungen herzustellen, von denen bereits einige technische Bedeutung als Farbstoffe erlangt haben. Auf die Farbfähigkeit des dieser Gruppe angehörigen Phenoldiazobenzols und Phenolbidiazobenzols hat Griess bereits 1866 aufmerksam gemacht.

Hr. Groth (Strassburg) theilte Krystallmessungen isomerer Benzol-substitutionsprodukte mit, und wies an einer Reihe von Beispielen nach, dass die Aenderung der Krystallform der Grundsubstanzen in anderer Richtung stattfindet, wenn die formändernde Gruppe z. B. NO_2 für H an einer anderen Stelle eintritt. Hieraus erklärt sich auch, warum isomere Benzolderivate niemals gleiche Krystallform haben. Der Vortragende hofft ausführliche Mittheilungen nach Ausfüllung einiger Lücken bald andernorts machen zu können.

Hr. Ulex (Hamburg) berichtet über eine Modification der Kaliumplatinchloridbestimmung bei der technischen Analyse des Kalis in Stassfurter Chlorkaliumproben. Diese Abänderung wird bei niedriggradigen Kalisalzen deshalb nothwendig, weil bei Gegenwart fremder Salze z. B. von viel Kochsalz der Kaligehalt wegen zu starken Austrocknens und demzufolge unvollkommener Löslichkeit des Natriumplatinchlorids oft um 1—2 pCt. zu hoch gefunden wird. Der Vortragende setzt der Mischung von 25 Cc. KCl -Lösung (mit 0.5 Gr. KCl -Gehalt) und 10 Cc. PtCl_4 -Lösung von 1.1 spec. Gew. 5 Cc. 20 pCt. Glycerins (bei 90 pCt. und höher procentigen KCl nur 1—2 Cc.) zu. Dadurch scheidet sich beim Eindampfen das K_2PtCl_6 in grösseren Krystallen ohne pulverige Beimischung ab, die Masse wird nicht ganz trocken und lässt sich mit der Hälfte des sonst nöthigen Alkohols auswaschen. Eine Reduction von Platin findet bei einiger Aufmerksamkeit nicht statt. Die aufgesammelten Waschflüssigkeiten werden zur Wiedergewinnung des Metalls nach dem Abdestilliren des Alkohols unter Zusatz von Natronlauge erhitzt.

Der Sektionsbericht bringt eine nicht vorgetragene Notiz des Hrn. Kühnemann (Dresden) über Hopfenöl. Dasselbe ist ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen mit sauerstoffhaltigen Verbindungen, das nach Alter und Qualität des Hopfens variirt. Das Oel aus geschwefeltem Hopfen entwickelt auf Zusatz von Säuren Schwefelsäure. Die nicht flüchtigen Theile des Hopfens enthalten Kohlehydrate, Harze, Gerbsäure, einen bei niedriger Temperatur erstarrenden Kohlenwasserstoff und Salze.

Aus den der chemischen nächststehenden Sectionen ¹⁾ sollen nur die für den Chemiker interessanteren Vorträge hier kurz hervorgehoben werden.

¹⁾ Der Referent, welcher den Sitzungen dieser Sectionen persönlich beizuwohnen nicht in der Lage war, ist bei der Berichterstattung über dieselben den ihm zugänglich gewordenen Correcturbogen der Sectionsberichte gefolgt.

In der

Section für Physik

sprach Hr. Hagenbach (Basel) über das Aufleuchten, die Phosphoreszenz und Fluorescenz des Flusspaths. Das Spectrum der Fluorescenz ist continuirlich, das der Phosphorescenz zeigt 10, das des Aufleuchtens 9, in beiden Fällen verschiedene Streifen.

Hr. Lommel (Erlangen) theilte eine grössere Arbeit über fluorescirende Substanzen mit. Er ordnet dieselben in 3 Klassen: 1) solche, bei denen jeder erregungsfähige homogene Lichtstrahl das ganze Fluorescenzspectrum hervorruft (Chlorophyll, Purpurin-Alaunlösung, Naphthalinroth, Eosin, Brasileïn, Safflorcarmin, Fluoresceïn, Uranglas). Sie geben starke Absorptionsstreifen, färben stark, zeigen anomale Dispersion und im festen Zustand Oberflächenfarbe; 2) solche, bei denen der erregungsfähige homogene Strahl von den Fluorescenzstrahlen nur die von geringerer oder höchstens ihm gleicher Brechbarkeit hervorruft (Stockes' Fluorescenzregel); die meisten fluorescirenden Substanzen umfassend u. A. Phosphorsäurethymoläther, Anthracen- und Chloranthracensulfosäure). Etwaige Absorptionsstreifen bilden verwaschene Bänder; 3) solche, deren Fluorescenzspectren aus zwei Theilen bestehen, deren einem weniger brechbaren die erste, deren anderem die zweite Art der Fluorescenz eigen ist (u. A. Lakmus, Orseille). Sie verhalten sich wie Mischungen aus einer Substanz der ersten mit einer solchen der zweiten Klasse.

In der an diesen Vortrag anknüpfenden Debatte hielt Hr. Hagenbach an der Richtigkeit der Stockes'schen Regel für alle fluorescirenden Substanzen fest.

Hr. Recknagel (Kaiserslautern) erläuterte eine Methode zur specifischen Gewichtsbestimmung von Gasen. Sie beruht auf der Anwendung eines Differentialmanometers, auf dessen einem Schenkel ein zwe Meter langes, oben offenes Rohr aufsitzt, das man mit dem zu untersuchenden Gase füllt, während man am andern stark geneigten Schenkel den Ausschlag abliest. Eine einfache Rechnung gestattet aus dem Ausschlag die Differenz zwischen dem Gewicht der Gas- und einer gleich hohen Luftsäule vom herrschenden Luftdruck zu berechnen.

Hr. Spangenberg (Berlin) berichtet über Wöhler'sche Dauerversuche, welche er in der Versuchsstation der Kgl. Gewerbeakademie in Berlin angestellt hat. Die Versuche bestehen darin, dass man Metallstäbe von genau bekannten Dimensionen und Zusammensetzung in eigenen Maschinen sehr häufig wiederkehrenden und sowohl nach Kraft wie Zahl controllirten mechanischen Einwirkungen (Stoss, Zug, Torsion u. A.) aussetzt bis Bruch erfolgt. Die Versuche sind für die Kenntniss der „zulässigen Spannungen“ für Eisen- und Stahlconstruktionen sehr wichtig. Aus der Untersuchung der Probestücke gelangt der Vortragende u. A. zu dem Schluss, dass Druck krystallinisches

Gefüge hervorrufe, Zug dagegen solches aufhebe; dass cylindrische Stahlstäbe nach dem Versuch eine andere Leitungsfähigkeit für den Schall besitzen wie vorher.

Hr. J. Moser (Berlin) sprach über galvanische Ströme, welche zwischen verschiedenen concentrirten Lösungen desselben Salzes eintreten. Beim Versuch befanden sich die bis auf die Concentration gleichen Lösungen in getrennten Gläsern, die einerseits durch einen Heber, andererseits durch metallische Leitung verbunden waren. Die Elektroden bestanden, um andere Ströme auszuschliessen, stets aus dem in der Flüssigkeit befindlichen Metall. Untersucht wurden Zn, Cu, Ag, Fe-Salze der Salz-, Salpeter-, Schwefel- und Essigsäure. In allen Fällen ging ein Strom in der Flüssigkeit von der verdünnteren zur concentrirteren Lösung, und zwischen den verschiedenen Concentrationen desselben Salzes bestand eine derartige Spannungsreihe, dass bei drei Lösungen von a, b, c pCt. Gehalt die elektromotorische Kraft $a/c = a/b + b/c$ war.

In der

Sektion für Mineralogie

berichtete Herr v. Kokscharow (Petersburg) über den Perowskit. Nach ihm ist der Perowskit nicht tesseral sondern rhombisch, wodurch sich die von Descloizeaux beobachtete doppelte Strahlenbrechung mit zwei optischen Axen erkläre.

Herr H. Trautschold (Moskau) sprach über eine neue Mineralspecies von Achmatowsk, den Walajewit.

Herr Sandberger (Würzburg) machte Mittheilungen über das Vorkommen von Schwermetallen in den Mineralien solcher Felsarten, welche Erzlager einschliessen. Untersucht wurden zunächst Olivin, Hornblende, Augit und Glimmer und es stellte sich heraus, dass viele von ihnen sehr kleine Mengen derjenigen Metalle als Silikate enthalten, welche sich in den von ihnen eingeschlossenen Erzgängen finden. Die untersuchten Olivingesteine, Pikrit aus den Karpathen, daraus hervorgegangene Serpentine enthalten kleine Mengen von Ni und sehr kleine von Co; Cu findet sich im Olivin von Naurod und des Ultenthal, in den Paläopikriten des Fichtelgebirges und von Dillenburg. Ferner in letzteren Spuren von Bi. Der Vortragende schliesst daraus, dass der Ni Gehalt des Olivins im Paläopikrit die Ursache des ausschliesslich in ihm statthabenden Auftretens Ni haltiger Erze sei, während solche den Diabasen desselben Gebiets fehlen. Mit ähnlichem Erfolge wurden Hornblende und Augite auf Cu und Co geprüft; (der von Andreasberg enthielt auch noch Pb, Sb, As und Ni); ferner Glimmer auf Pb, Cu, Co und Bi. (Der des Gneisses von Hörstein u. A. enthielt auch As.) Der Vortragende möchte hieraus fast den Schluss ziehen, dass sich in Gesteinen, deren basische oder neutrale Silikate keine schweren oder edlen Metalle enthalten, keine Erzgänge

ausbilden können, falls sie nicht aus benachbartem zersetzten Gesteine einfiltrirt sind.

In der Sektion

Für landwirthschaftliches Versuchswesen theilte Hr. Orth (Berlin) Versuche über die sehr ungleiche Absorptionsfähigkeit der einzelnen über einander lagernden Bodenschichten (des „Bodenprofils“) für Ammoniak mit und hob die Wichtigkeit der Kenntniss dieser Verhältnisse für die Landwirthschaft hervor.

Hr. Schreiner (Ansbach) erläuterte den Lehmann'schen Respirationsapparat zur quantitativen Bestimmung der von keimenden Samen aufgenommenen Sauerstoff- und ausgeschiedenen Kohlensäuremengen.

Derselbe machte Mittheilungen über die Veränderungen, welche die Milch beim Kochen, namentlich auch bezüglich ihrer Gerinnbarkeit durch Lab und Säuren erleidet.

Hr. Ebermayer (Aschaffenburg) berichtete über vergleichende Versuche, die er über den Kohlensäuregehalt bewaldeten und unbewaldeten Bodens angestellt hat. Aus denselben ergibt sich, dass die Luft in einem grossen geschlossenen Waldcomplex im Sommer fast doppelt so reich an Kohlensäure ist als die freie atmosphärische Luft (beide 2 M. über dem Boden entnommen). Die Kohlensäure stammt aus der verwesenden Humusdecke und wird von den Baumblättern assimiliert. Dagegen enthält in derselben Jahreszeit bewaldeter Boden in 1 M. Tiefe nur $\frac{1}{3}$ der Kohlensäure, welche sich in gleicher Tiefe des bearbeiteten Ackerbodens findet, auch nimmt mit steigender Temperatur der Kohlensäuregehalt in ersterem weniger zu als in letzterem.

Hr. Wein (München) theilte Namens des Hrn. Lehmann (München) die neue Methode des letzteren zur Kasein- und Fettbestimmung der Milch mit, welche seitdem in Liebig's Annalen (Bd. 189, S. 358) und von da in viele andere Zeitschriften übergegangen ist.

Hr. Thoms (Riga) hat eine weisse Ablagerung im Teakholz (von *Tectonia grandis*) untersucht, welche im Wesentlichen aus phosphorsaurem Kalk PCaHO_4 bestand. Die auf diesen Befund gegründete Vermuthung eines beträchtlichen Phosphorsäuregehaltes des Holzes selbst wurde durch die Analyse der Asche bestätigt, welche letztere 29.6 pCt. Phosphorsäure enthielt.

Hr. Märker (Halle) besprach seine neuen Versuche über das relative Verhältniss, in dem Maltose und Dextrin aus Stärkemehl unter dem Einflusse gekeimter Gerste entstehen. Er gelangt zu dem Schlusse, dass bei 60° C. 4 Stärkemehlgruppen 3 Maltose und 1 Dextrin geben, während schon bei 65° das Verhältniss sich zu Ungunsten der Maltose dahin ändert, dass aus 2 Stärkemehl 1 Maltose und 1 Dextrin entstehen. Geringe Mengen Säure wirken der Temperaturerhöhung analog. Der Vortragende vermuthet, dass zwei diastatische Fermente gleichzeitig vorhanden sind, von denen das eine, viel Maltose

und weniger Dextrin erzeugende, durch Temperaturerhöhung leichter getödtet wird als das andere, mehr Dextrin und weniger Maltose bildende. Zur Unterscheidung von Maltose und Dextrin bedient man sich Barford's schwach saurer Lösung von essigsauerm Kupferoxyd, die durch Dextrin, aber nicht durch Maltose reducirt wird.

Hr. Orth (Berlin) theilte die Methode mit, nach welcher im Laboratorium der preussischen geologischen Landesanstalt die mechanische und chemische Analyse des Bodens ausgeführt wird.

Hr. Kellner (Hohenheim) sprach über den Einfluss der Arbeitsleistung auf die Verdauungsthätigkeit und den Eiweisszerfall beim Pferde. Bei gleichbleibender Ernährung wurde die in den einzelnen je 14 tägigen Perioden geleistete Arbeit mittelst Bremsgöpels regulirt und das Lebendgewicht, die Trockensubstanz der festen Excremente und die Stickstoffausscheidung im Harn bestimmt. Der Vortragende gelangt zu dem Schlusse, dass 1) die verschiedene Arbeitsleistung auf die Verdauung der Futtertrockensubstanz keinen Einfluss ausübe, und dass 2) im Widerspruch zu Voit's und Pettenkofer's Ergebnissen mit der Steigerung der Arbeitsleistung eine nicht unbeträchtliche Erhöhung des Eiweisszerfalls verbunden sei.

In der

Sektion für Gesundheitspflege¹⁾

theilte Hr. Rosenthal (Erlangen) mit, dass bei einer Untersuchung gewisser physikalischer Bodenverhältnisse sich in Uebereinstimmung mit früheren Angaben Pettenkofer's herausgestellt habe, dass der CO₂-Gehalt der Bodenluft im Zusammenhange mit der Menge der organischen Substanzen im Boden stehe. An diesen Vortrag schliessen sich Mittheilungen der HHrn. Soyka und Wolffhügel über ähnliche in Pettenkofer's Laboratorium ausgeführte Versuche an.

Hr. Soyka (Prag) hat nicht allein die Kohlensäurebildung, sondern vorzugsweise auch die Nitrifikation stickstoffhaltiger Substanzen im Boden studirt und gefunden, dass auf die Letztere Lüftung und Porosität des Bodens grossen Einfluss ausübt. Ferner fanden sich neue Anhaltspunkte für die von A. Müller und von Schlösing und Müntz ausgesprochene Ansicht, dass bei der Nitrifikation Organismen (organisirte Fermente) thätig sind.

Hr. Wolffhügel (München) berichtet, dass Dr. Smolenski die Luft aus verunreinigtem Boden (von Friedhöfen, aus der Nähe von Düngergruben u. dgl.) auffallend kohlensäurereich fand.

Hr. Soyka (Prag) hat festgestellt, dass die Kübel'sche Methode die Menge organischer Substanz in der Luft bewohnter Räume durch Oxydation mit saurer Permanganatlösung zu bestimmen, unter

¹⁾ Der Bericht über diese Sektion ist mir von Hrn. Dr. J. Forster in München gütigst mitgetheilt worden.

gewissen Vorsichtsmassregeln zur Bestimmung der Luftverunreinigung überhaupt anwendbar ist. Durch vergleichende Versuche mit unfiltrirter und mit durch Baumwolle filtrirter Luft findet man, welcher Antheil an verbrauchtem Permanganat auf die gasförmigen und welcher auf die staubförmigen und geformten organischen Substanzen entfällt.

Hr. Voit (München) hat gemeinschaftlich mit mehreren Schülern Versuche angestellt über die Ausnutzung verschiedener Nahrungsmittel im Darmkanal des Menschen. Nach Ueberwindung einiger Schwierigkeiten gelang es, auch beim Menschen die auf eine bestimmte Zufuhr treffenden Fäces abzugrenzen. Die einstweilen geprüfte Ausnutzung ist für 1 Tag:

Art der Kost	Aufgenommen		Koth trocken	pCt.
	frisch	trocken		
Gemischt . . .	—	615	34	5.5
Fleisch	2150	318	27	8.4
Brod	800	437	51	11.5
Kartoffel . . .	3093	819	94	9.3
Reis	658	576	27	4.0
Mais	750	645	49	7.0
Milch	2438	224	25	11.1
Bier	948	247	13	5.2.

Auf die Ausnutzung sind unter Anderm von Einfluss: das Volumen der Kost, die mechanischen Verhältnisse derselben (gut zerkleinerte und gar gekochte Speisen werden besser ausgenutzt), die Beimengung unverdaulicher Stoffe (wie Cellulose), das Auftreten insbesondere bei Brotzuluhr von Gährungen im Darne u. s. w.

Hr. Forster (München) hat an einer grösseren Zahl Kinder vom Säuglingsalter bis zu 10 Jahren die Kohlensäureausscheidung im Pettenkofer'schen Apparat bestimmt und gefunden, dass dieselben für 10 Kil. Körpergewicht stets etwa 10—12 Gr. CO_2 ausschieden, fast die dreifache Menge der unter gleichen Umständen von Erwachsenen gelieferten. Desshalb ist bei Kindern eine relativ grössere Nahrungszufuhr zur Erhaltung des Körpers nöthig als bei Erwachsenen.

Hr. Wolfhügel (München) untersuchte das Verhalten der Bodengase bei Barometerschwankungen, konnte jedoch einen von ihm vermutheten Einfluss der Letzteren auf das Emporsteigen oder Sinken der tieferen CO_2 -reichen Grundluftschichten nicht wahrnehmen.