

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_2H_5, H_2O_3

Mit Alkoholnatrium erhält man, wie dies auch schon Hr. Cloëz angiebt, den Aether (PS)" $(C_2H_5)_3O_3$, eine farblose, ölige, in Wasser unlösliche, widerlich riechende und mit Wasserdämpfen destillbare Flüssigkeit.

Amylalkohol liefert analoge Derivate, der Verfasser hat die Amylsulfophosphorsäure, einige Salze derselben und den Sulfoxyporphorsäure-amyläther dargestellt (PS)" $(C_5H_{11})_3O_3$.

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 Gährungsbutilalkohol 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_3H_7Br , das bei 70.5 (Fittig 71—71.5) kochte und ein spec. Gewicht von 1.3532 bei 16° besaß.

Da die Verwandlung des C_3H_7Br durch Eisessig und $NaC_2H_3O_2$ eine unvollständige war, behandelten sie mit Ammoniak und führten so das darin enthaltene Propyl in $C_3H_7H_2N$ und C_3H_8O über.

C_3H_8O 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 einzutheilen 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.

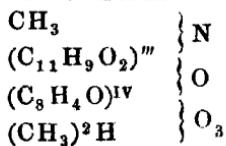
Des Ausdrucks „Atomicität“ bedient sich Williamson nur in dem von Hofmann vorgeschlagenen Sinn, nämlich zur Bezeichnung der Größe des Moleküls nach Atomen, so dass z. B. das Molekül des H 2 atomic, das des P 4 atomic genannt wird.

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 $Na(C_2H_3O)^3$.

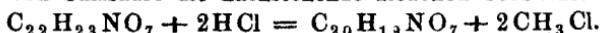
Eine der neueren Arbeiten in organischer Chemie, die Untersuchung über Narcotin, hat einen weiteren Zuwachs erhalten.

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:



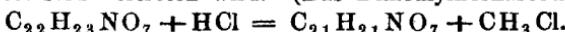
Durch Salzsäure, wie Jodwasserstoffsäure, gelang es, aus Opiansäure, dem Meconin, der Hemipinsäure, wie endlich auch aus Narcotin Methyl abzuspalten; ein Molekül Narcotin gab mit Jodwasserstoffsäure drei Moleküle Jodmethyl. Bei weiteren Versuchen wurde durch Einwirkung von Salzsäure die nachstehende 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 Methylirung des Narcotins entsprechenden Basen hinzu.

Rauchende Jodwasserstoffsäure gibt 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 des selben 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° behandelt, bricht ab in Meconin und Cotarnin; dieselben Producte bilden sich beim Erhitzen des Narcotins auf 200° .

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_7 \cdot \text{HCl}$, mit Eisenchlorid in Lösung erwärmt, reducirt das Eisenchlorid, es entsteht Opiansäure und Cotarnin.

Dimethylnornarcotin in zugeschmolzener Röhre mit Wasser über 100° erhitzt, zersetzt sich in Methylnormeconin und Cotarnin.

Opiansäure wird durch eine Mischung von Schwefelsäure und chromsaurem Kali zu Hemipinsäure oxydirt; 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, dagegen scheinen Versuche „die Bessemer Flammen in den einzelnen Momenten durch Combinationen verschieden gefärbter Gläser zu betrachten“ für praktische 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 1½ 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.