

438. A. Kopp, aus Paris, den 15. Juli 1879.

Comptes rendus No. 16.

Ueber die Produkte der Destillation der Alkohole von HH. Pierre und Puchot. Die Verfasser besprechen verschiedene Erscheinungen, welche sich beim Beginn der Destillation bemerkbar machen. Die ersten Destillationsprodukte stellen eine grasgrün- bis gelblichgefärbte Flüssigkeit dar, welche auf die Haut wie Jod einwirkt und einen pfefferartigen Geschmack besitzt. Die Destillationsrückstände enthalten ölartige Körper, welche leichter als Wasser sind, und theerige Produkte.

Man kann alle diese Substanzen künstlich durch Destillation eines Gemenges von Alkohol und Aldehyd mit einigen Tropfen Kalilauge darstellen. Den Rückstand bei der Destillation bildet etwas Aldehydharz.

Hr. Gorgeu bereitet künstlichen Braunstein, indem er salpetersaures Manganoxyd allmälig und sehr lange Zeit auf 158 bis 162° erhitzt. Das erhaltene Produkt hat alle Eigenschaften, die Dichte, Härte, Farbe und Krystallform des Polianits. Hr. Gorgeu glaubt, dass sich auf diese Weise Polianit und Pyrolusit gebildet haben, und erklärt sich die Reinheit derselben dadurch, dass die anderen Produkte sich vor der Zersetzung des Maganitrates in der geschmolzenen Masse abgelagert haben.

Ueber die Triwolframate von Hrn. J. Lefort. Zur Darstellung dieser Salze wurden äquivalente Mengen triwolframsauren Natriums und eines Acetates in möglichst wenig Wasser gelöst, und beide Lösungen alsdann zusammengegossen. Um die Triwolframate von einander zu trennen, wird die Flüssigkeit mit starkem Alkohol versetzt, wobei sich eine halbfüssige Masse ausscheidet, welche mit verdünntem Weingeist gewaschen und im Wasserbade getrocknet wird.

Die Triwolframate sind gewöhnlich sehr wenig stabile Körper, welche sich beim Auflösen in Wasser in unlösliche Diwolframate und lösliche Tetra- oder Metawolframente zersetzen. Sie besitzen die allgemeine Formel $3 \text{Wo}_3 \text{MO} \cdot \text{aq}$. mit Ausnahme des Quecksilbersalzes, dem die Formel $5 \text{Wo}_3 \text{HgO}$ zukommt.

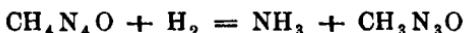
Durch theoretische Speculationen kommt Hr. Loir zu der Ansicht, dass die Anhydride den Aldehyden sehr nahe stehen. Als Beispiel stellt er das Essigsäureanhydrid hin, welches die Haupt-eigenschaften der Aldchyde besitzt.

Wird Essigsäureanhydrid mit Natriumamalgam ($\frac{5}{100}$) und etwas Wasser behandelt, so erhält man außer Essigäther auch Alkohol; es verbindet sich mit schwefligsaurem Natrium und giebt mit Ammoniak eine krystallinische, in Aether unlösliche Verbindung; es nimmt den

Sauerstoff sehr begierig auf und reducirt übermangansaures Kalium sowie Silbernitrat.

Hr. Jousselin kommt auf die Darstellung des Nitroso-guanidins zurück. Das Guanidinnitrat wird pulverisiert, getrocknet, in rauchender Salpetersäure suspendirt und in diese Flüssigkeit ein Strom von Salpetrigsäure eingeleitet. Das Salz löst sich auf, und man fällt das Nitrosoguanidin mit Wasser in feinen Nadeln, wäscht es mit kaltem Wasser und erhält es durch Umkristallisiren aus warmem Wasser im Zustande der Reinheit. Concentrirtre Salpetersäure löst den Körper unter gelindem Erwärmen und bildet zwei verschiedene Salze. Ausser der Liebermann'schen Reaction auf Nitrosokörper giebt das Nitrosoguanidin noch folgende charakteristische Reaction. Löst man es in wenig Wasser und versetzt diese Lösung mit einer geringen Menge verdünnter Kalilauge sowie mit einem Tropfen schwefelsaurem Eisenoxyd, so erhält man eine schöne, purpurrote Färbung.

Durch Reduktionsmittel bildet sich eine gelbe, amorphe, sehr zer-setzliche Substanz, deren Analyse zur Formel $\text{CH}_3\text{N}_3\text{O}$ führte, und welche sich wahrscheinlich unter Ammoniakentwicklung nach der Gleichung



bildete.

Hr. Witz bespricht den Werth verschiedener Mittel, welche bei dem Druck mit Anilinschwarz angewendet werden, und giebt den Vanadiumverbindungen den Vorzug. Das Vanadium bleibt näm-lich in seinen verschiedenen Oxydationsstufen, welche die Reduction des Anilins bedingen, löslich und verliert seine Eigenschaften nicht; auch genügt eine minimale Menge desselben. Die chromsauren Salze hingegen werden in Gegenwart von Anilinsalzen sofort zu unlöslichem Sesquioxyd reducirt, woher man hierbei auch stets äquivalente Men-gen anwenden muss. Die verdickte Masse, welche die Chromate ent-hält, coagulirt sehr leicht, was Hr. Grawitz durch Zusetzen von etwas Ammoniak verhindern will. Durch diesen Zusatz bildet sich aber nach den Angaben des Hrn. Witz das Schwarz fast augenblick-lich und fast ausschliesslich auf der Oberfläche der Stoffe. Es soll weniger schön als das mit Hülfe von Kupfer oder Vanadium bereitete, von mehr brauner Farbe sein und weniger der Einwirkung des Chlors widerstehen können.

Comptes rendus No. 17.

Ueber Dissociationsgesetze von HH. Moitessier und En-gel. Diese Forscher hatten festgestellt, dass sich das Chloralhydrat bei einer Temperatur von 80° und 46° zersetzt. Es findet aber auch schon bei 15° eine Dissociation statt.

Im Falle nun beide Zersetzungsprodukte flüchtig sind, erhalten die Verfasser das folgende Dissociationsgesetz.

Die Dissociation findet auch bei Gegenwart eines der Dissociationsprodukte statt und zwar so lange, als die Tension dieses Produktes die Dissociationsspannung des Körpers bei der Operationstemperatur übersteigt. Die Dissociation hört auf, sobald die Spannung eines der Componenten grösser als die Dissociationstension der Verbindung ist. Man kann nun zwei Fälle unterscheiden, entweder die Verbindung ist flüchtig, dann kann man die Dampfdichte bestimmen, oder sie ist nicht flüchtig wie beispielsweise das Chloralhydrat bei 60°.

Wenn zwei gasförmige Körper eine dissociationsfähige Substanz durch ihre Vereinigung liefern, so findet die letztere nur dann statt, wenn die Summe der Spannung der Componenten grösser als die Dissociationsspannung der Verbindung ist. Die Dissociation einer Verbindung kann man häufig beweisen, wenn man sie in Gegenwart eines ihrer Zersetzungsprodukte auf eine bestimmte Temperatur erhitzt.

Comptes rendus No. 18.

Ueber einige Derivate des Durols von HH. Friedel, Crafts und Ador. Das Durol wurde durch Einwirkung von Methylchlorid auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 80° erhalten. Wird es in einem Ueberschusse von Benzoylchlorid gelöst, langsam Aluminiumchlorid hinzugegeben und auf 120° erhitzt, so entweicht Salzsäure. Man giesst das Reactionsprodukt in Wasser und filtrirt den Niederschlag ab. Nach dem Behandeln mit verdünnter Natronlauge und Lösen in Toluol erhält man das Durylbenzoyl, $C_6H(CH_3)_4COC_6H_5$, im Zustande der Reinheit. Es schmilzt bei 119°, siedet bei 343° und ist sehr löslich in Alkohol. Neben diesem Körper bildet sich noch das Durendibenzoyl, $C_6(CH_3)_4(COC_6H_5)_2$, welches, unlöslich in kochendem Alkohol, sich in Benzol löst, aus welcher Lösung es in bei 269 bis 270° schmelzenden, bei höherer Temperatur sublimirbaren Prismen krystallisiert. Man kann es übrigens auch durch Erhitzen von Durylbenzoyl mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid auf 150° leicht erhalten.

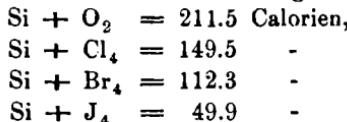
Das Durendibenzoyl spaltet sich beim Schmelzen mit Kali in Durol und Benzoësäure ganz ähnlich wie das Durylbenzoyl.

Letzteres wird von Brom unter Wärmeentwicklung gelöst, wobei sich neben Benzoylbromür kleine Mengen Bromwasserstoffsäure bilden. Zunächst scheidet sich Dibromdurol ab, später folgen Nadeln, welche aus Bromderivaten des Durylbenzoyls bestehen. Erhitzt man Durylbenzoyl mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200 bis 240°, so erhält man einen bei 60° schmelzenden und bei 310° siedendem Kohlenwasserstoff von der Formel $C_6H(CH_3)_4CH_2C_6H_5$.

Hr. Lawrence Smith hat durch Ausziehen von sehr fein gepulvertem Stahl mit Aether und Petroleum kleine Krystalle erhalten, welche denjenigen ähneln, die er aus dem Meteoreisen gewonnen hatte. Diese Krystalle bestehen hauptsächlich aus Schwefel und sublimiren theilweise unter Zurücklassung eines kohlehaltigen Rückstandes. Hr. Berthelot hat auch ähnliche Krystalle durch Behandeln von künstlichem Schwefeleisen sowie von gepulvertem Schwefel in der Kälte mit Aether erhalten. Nach ihm soll der Schwefel auf das Lösungsmittel reagiren und sich wahrscheinlich ein ätherartiger Körper bilden.

Hr. J. Ogier hat die Wärmemenge, welche durch Verbrennen eines Äquivalentes Siliciumwasserstoff entwickelt wird, bestimmt, und dieselbe gleich + 324.3 Calorien gefunden. Die Verbindung von Si und H₄ ist also mit einer Wärmeentwicklung von 24.8 Calorien verbunden.

Die in Freiheit gesetzte Wärmemenge vermindert sich mit dem Uebergang von den Sauerstoff- zu den Halogenverbindungen z. B.:



Hr. Lebel hat Versuche über die Scheidungsgrenze des Alkohols vom Wasser durch Destillation angestellt. Mit Hilfe eines Fractionirungsapparates nach Henninger und Lebel von 23 Plateaux konnte er nach zweimaligem Destilliren Alkohol von 95 pCt. gewinnen. Eine dritte Destillation erhöhte den Alkoholgehalt kaum noch, hingegen wurde bei Anwendung von 33 Plateaux bei jeder Rectification ein halber Grad gewonnen, und zwar war die höchste Grenze 96.5 pCt.

Beim Absieden eines mit Kalk behandelten Alkohols von 98.5 pCt. in demselben Apparat ging zuerst Wasser über; das Destillat zeigte einen Gehalt von 97.4 pCt. und der Rückstand im Kolben einen solchen von 99.3 pCt. Es enthält also das Gemenge von Wasser und Alkohol, welches ohne sich zu trennen übergeht, zwischen 96.5 und 97.4 pCt. also wahrscheinlich 97 pCt. Alkohol.

Ueber ein neues Isomeres der Angelikasäure von Hrn. Duvillier. Die Isoangelikasäure bildet sich neben der Aethylisoxyvaleriansäure, wenn man Bromisovaleriansäureäthyläther auf Natriumäthylat in alkoholischer Lösung einwirken lässt. Man erhält Bromnatrium, Aethylisoxyvaleriansäure- und Isoangelikasäureäthyläther.

Nachdem man einige Stunden am Rückflusskühler gekocht hat, wird der Alkohol abdestillirt, dem Rückstand Wasser zugesetzt, die oben aufschwimmenden Aether abgehoben, getrocknet und destillirt, und die bei 155 bis 190° übergehenden Anteile gesammelt.

Zur Darstellung der Säure wird der Aether mit alkoholischem Kali verseift, das Kali mit Schwefelsäure neutralisiert, Zinksulfat hinzugegeben, die ganze Masse auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und mehrmals mit Alkohol ausgezogen. Im alkoholischen Auszug finden sich die löslichen Zinksalze der Isoangelikasäure und Aethylisovaleriansäure, welche man mit Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausschüttelt. Letzterer lässt beim Verdunsten das Gemenge der freien Säuren zurück, und scheidet sich aus diesem bei niedriger Temperatur die Isoangelikasäure in Krystallen aus. Sie ist in Wasser wenig löslich, leicht aber in Alkohol und Aether.

Ueber die Umwandlung der Camphersäure in Campher von Hrn. J. de Montgolfier. Beim Erhitzen von campersaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk erhält man Campher. Er bildet sich jedoch nur in kleinen Mengen, und stellt das Hauptprodukt der Reaction eine bei 230 bis 235° siedende Flüssigkeit dar, welche den gebildeten Campher in Lösung enthält. Die Zusammensetzung dieses Körpers deutet auf ein niedrigeres Homologon des Campfers, und hält Hr. de Montgolfier ihn nach seinem Siedepunkt und sonstigen Eigenschaften für Camphren.

Ueber die Aldolammoniakbase von Hrn. A. Würtz. Je nach den Bedingungen werden durch die Einwirkung von Ammoniak auf Aldol verschiedene Basen erhalten. Lässt man wässriges Ammoniak bei 100° auf Aldol einwirken, so bilden sich sauerstoffhaltige, in Wasser lösliche Basen. Bei 140 bis 180° bräunt sich in Gegenwart eines Ammoniaküberschusses die Flüssigkeit, und es scheiden sich ölartige Produkte aus; die wässrige Lösung enthält ein festes, schön krystallisirendes Alkaloid. Wird Aldolammoniak der trockenen Destillation im Ammoniakstrom unterworfen, so erhält man eine Menge verschiedener flüchtiger und flüssiger Basen. Löst man Aldol in Aether und leitet einen Strom trockenen Ammoniaks durch die Lösung, so scheidet sich Aldolammoniak ab, das nach dem Verdunsten des Aethers rasch im Ammoniakstrome in kleinen Mengen destillirt wird. Das Destillat besteht aus einem Oel und einer wässrigen Schicht. Ersteres wird in Aether aufgenommen und mit Salzsäure geschüttelt, wobei im Aether ein neutrales Oel gelöst bleibt. Die Basen wurden durch Kali frei gemacht und der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen, wobei sie von 80 bis 250° übergehen. Die am meisten flüchtige Base ist das Collidin, $C_8H_{11}N$, welches bei 177 bis 179° siedet, die Dichte 0.943 besitzt und ein schön orangefarbenes Chloroplatinat bildet.

Die über 120° siedenden Basen werden dickflüssiger und enthalten Sauerstoff. Bei 160° geht die am wenigsten Sauerstoff enthaltende Base von der Zusammensetzung $C_8H_{13}NO$ über, deren Chlorhydrat amorph und sehr hygrokopisch ist, wogegen das brom-

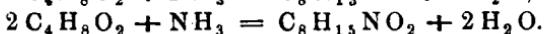
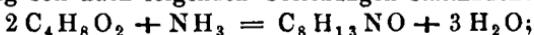
wasserstoffsaure Salz krystallisiert. Beim Erhitzen auf 250° verliert die Base unter Schwärzung Wasser und Ammoniak, und durch Fractio-niren dieser Zersetzungprodukte konnte eine flüchtige, sauerstofffreie Base und eine kleine Menge Collidin isolirt werden.

Endlich wurde unter den Produkten der trockenen Destillation des Aldolammoniaks noch eine Base von der Formel C₈H₁₅NO₂ aufgefunden.

Die sauerstoffhaltigen Basen zeigen folgenden Zusammenhang in ihrer Zusammensetzung:



Ihre Bildung soll nach folgenden Gleichungen stattfinden:



Hr. J. Ogier hat seine thermischen Untersuchungen über den Siliciumäther fortgesetzt. Die Bildungswärme des Silicium-äthers konnte mit Hülfe von zwei Methoden bestimmt werden und zwar durch die Zersetzung desselben mit Wasser in Kieselsäure und Wasser oder durch seine Synthese aus Siliciumchlorür und absolutem Alkohol. Die Bildungswärme des Siliciumäthers ist gleich 11.44 Calorien, während sich aus der Synthese die Zahl — 11.56 ergiebt.

Es wurde ferner die specifische Wärme des Siliciumchlorürs zwischen 50 und 23° bestimmt und gleich 33.9 Calorien gefunden. Ferner erhielt Hr. Ogier noch folgende Zahlen:

Verdampfungswärme des Siliciumchlorürs = 6.3 Calorien

- - - Siliciumäthers = 7.0 -

Specifische Wärme - - = 88.7 -

(zwischen 84 u. 15°)

Hr. Ph. de Clermont bringt einige neue Thatsachen über die Einwirkung der Ammoniaksalze auf Schwefelmetalle. Die Sulfide von Wismuth, Cadmium, Kupfer und Quecksilber werden durch Kochen mit einer Salmiaklösung nicht angegriffen; Schwefelantimon wird unter Bildung von Schwefelammonium und Antimonchlorid zer-setzt; Schwefelzinn liefert Zinnsäure und es geht kein Zinn in Lösung. Die Metallsulfide, welche in saurer Lösung durch Schwefel-wasserstoff nicht, wohl aber durch Schwefelammonium gefällt werden, zeigen ein verschiedenes Verhalten gegen die Ammoniaksalze, und kann diese Eigenschaft in besonderen Fällen zur Trennung der betreffenden Metalle benutzt werden.

Beim Kochen der durch Schwefelammonium gefällten Metalle mit einer Salmiaklösung gehen Mangan und Eisen vollständig in Lösung über, Kobalt, Nickel und Zink nur zum Theil, während Thonerde,

Chrom sowie ein Rest von Kobalt, Nickel und Zink ganz ungelöst bleiben.

Ueber eine neue Bildungsweise des Glycocolle von Hrn. de Forcrand. Hr. de Forcrand hat die Reaction der HH. V. Meyer und O. Stüber, die Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf die Brom- und Jodwasserstoffsäureäther der Fettreihe, auch auf den Bromwasserstoffsäureäther der Glycolsäure ausgedehnt.

Die Einwirkung von Monobromessigsäureäther auf salpetrigsaures Silber findet fast augenblicklich statt; das Reactionsprodukt wurde abdestillirt und das gewonnene Destillat fractionirt. Der erhaltene Aether siedet bei 150 bis 151° und besitzt die Dichte 1.133. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure ging er in Glycocolle über, welches man am besten aus der Masse durch Ueberführen in glycolsäures Silber erhält.

Comptes rendus No. 20.

Ueber ein Derivat des Nicotins von HH. Cahours und Etard. Erhitzt man ein Gemenge von 20 Theilen Schwefel und 100 Theilen Nicotin auf 140°, so findet Schwefelwasserstoffentwicklung statt, die Masse färbt sich grün und nach einigen Tagen scheiden sich prismatische, schön schwefelgelbe, mehrere Millimeter lange Kry-stalle aus, welche durch Waschen mit Alkohol gereinigt werden, sich in demselben in der Wärme leicht lösen, in Wasser unlöslich sind und bei 155° schmelzen. Salzsäure löst sie unter Bildung eines in feinen Nadeln krystallisirenden, salzauren Salzes, welches mit Platin-chlorid ein amorphes, braungelbes Chloroplatinat liefert.

Die Basis besitzt die Formel $C_{40}H_{18}N_4S_2$, das salzaure Salz $C_{40}H_{18}N_4S_2 \cdot 2 HCl$. Nach diesen Analysen kann man das Nicotin als eine Verbindung von Dipyridin und Wasserstoff betrachten. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Hr. Reiset stellte sich die Aufgabe, die in der Luft enthaltene Kohlensäuremenge genau zu ermitteln. Er benutzte zu diesem Zweck einen grossen Aspirator von 600 l Inhalt und liess die Luft unter den nötigen Vorsichtsmassregeln durch titrirte Barytlösungen streichen. Im Mittel von 92 Versuchen erhielt der Verfasser 2.942 Volume Kohlensäure in 10000 Volumen Luft. Die Schwankungen sind sehr gering.

Hr. Lorin macht Angaben über die durch Einwirkung von Säuren auf Salze in Abwesenheit von Lösungsmitteln entstehende Wärme-menge. In Bezug auf diese Mittheilung müssen wir auf die Original-abhandlung verweisen.