

Bei höherer Temperatur ( $250^{\circ}$  —  $300^{\circ}$ ) 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 Phosphor-  
sulfochlorid auf die Alkohole, das von Hrn. Cloëz angefangen worden  
war, wieder aufgenommen. Mit gewöhnlichem Alkohol erhält man  
Aethylsulfoxyphosphorsäure, eine ölige, in Wasser unlösliche, nicht  
unzersetzt destillbare Flüssigkeit von der Zusammensetzung (PS)'''  
 $C_2 H_5, H_2 O_3$

Mit Alkoholnatrium erhält man, wie dies auch schon Hr. Cloëz  
angiebt, den Aether (PS)'''  $(C_2 H_5)_3 O_3$ , eine farblose, ölige, in Wasser  
unlösliche, widerlich riechende und mit Wasserdämpfen destillbare  
Flüssigkeit.

Amylalkohol liefert analoge Derivate, der Verfasser hat die Amyl-  
sulfo-phosphorsäure, einige Salze derselben und den Sulfoxyphosphorsäure-  
amyläther dargestellt (PS)'''  $(C_5 H_{11})_3 O_3$ .

Hr. Rommier zeigt an, daß Kresylalkohol und Phenol in dem  
Destillationsproducte von Kampfer mit geschmolzenem Chlorzink ent-  
halten 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 De-  
stillat zwischen  $80$ — $106^{\circ}$ , welches normalen Butylalkohol enthielt.

Wie Fittig verwandelten sie durch BrH das durch Fractioniren kaum  
trennbare Gemisch von Alkoholen in Bromide, sie fractionirten hieraus  
normales  $C_3 H_7 Br$ , das bei  $70.5$  (Fittig  $71$ — $71.5$ ) kochte und ein  
spec. Gewicht von  $1.3532$  bei  $16^{\circ}$  besaß.

Da die Verwandlung des  $C_3 H_7 Br$  durch Eisessig und  $NaC_2 H_3 O_2$   
eine unvollständige war, behandelten sie mit Ammoniak und führten  
so das darin enthaltene Propyl in  $C_3 H_7 H_2 N$  und  $C_3 H_8 O$  über.

$C_3 H_8 O$  siedet nach ihren Angaben bei  $97^{\circ}$  und hat das spec.

Gewicht 1.325 bei  $16^{\circ}$ ; Oxydation desselben liefert nur  $C_3H_6O_2$ .  $C_3H_7J$  siedet bei  $102^{\circ}$ , 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 ( $Na^m[C_2H_4]^n$ )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.

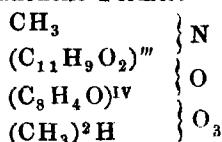
Des Ausdrucks „Atomicität“ bedient sich Williamson nur in dem von Hofmann vorgeschlagenen Sinn, nämlich zur Bezeichnung der Größe des Moleküls nach Atomen, so daß z. B. das Molekül des H 2atomig, das des P 4atomig genannt wird.

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  $Na(C_2H_3O)^3$ .

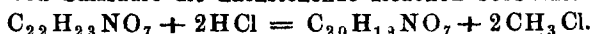
Eine der neueren Arbeiten in organischer Chemie, die Untersuchung über Narcotin, hat einen weiteren Zuwachs erhalten.

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:



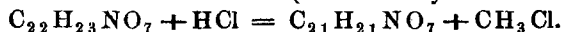
Durch Salzsäure, wie Jodwasserstoffsäure, gelang es, aus Opiansäure, dem Meconin, der Hemipinsäure, wie endlich auch aus Narcotin Methyl abzuspalten; ein Molekül Narcotin gab mit Jodwasserstoffsäure drei Moleküle Jodmethyl. Bei weiteren Versuchen wurde durch Einwirkung von Salzsäure die nachstehende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



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  $200^\circ$ .

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

Dimethylnarcotin 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 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 spectralanalytische 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 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 Stofsens 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 Haarröhrchenspitze 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, das 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.