

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 das 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 55^0 bis 165^0 . Beim Verseifen der verschiedenen Fractionen mit Baryt haben sie ameisensaures, essigsaures, propionsaures, buttersaures, baldriansaures und capronsäures Barium gegeben. Ameisensäure ist nur in geringer Menge vorhanden, nächst der Essig-

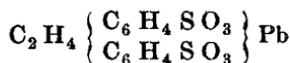
säure überwiegt die Propionsäure; und die Mutterlaugen von essigsaurem Natrium können mit Vortheil als Quelle zur Darstellung dieser letzteren Säure dienen.

Sitzung der Academie vom 31. Mai.

Hr. E. Lippmann überreichte eine Notiz über die Aether des Phenols.*) Er beschrieb eine Verbindung, welche er Aethylendiphenol $C_2H_4(OC_6H_5)_2$ 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 Aethylenbromid mit Phenolkalium in absolutem Alkohol erhalten. Er bildet kleine, oft irisirende Blättchen, die bei 95^0 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 120^0 erwärmt, so tritt Reaction ein, indem sich eine gepaarte Säure bildet, deren Bleisalz aus heißem Wasser in dünnen Blättern krystallisirt. Bei 120^0 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 100^0 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 unkrystallisirbar. Die Verfasser nennen diese Säure Phenetolparasulfosäure.

Das Bleisalz krystallisirt 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 Wechselersetzung 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 brechenenerregend 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 Stanteträthyl 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.

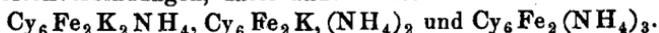
In der Sitzung der Société chimique von Freitag den 4. Juni hat Hr. Louguinine angekündigt, daß er das Studium des Birkentheers, welcher bekanntlich in Rußland im Großen dargestellt und in der Lohgerberei verwendet wird, angefangen habe.

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 Oel erhalten, das beim Behandeln mit wässriger Kalilauge 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 Oel enthielt weder Benzol noch Toluol. Von 175 bis 180° erhielt er das schon von Hrn. Sombrero angezeigte Tereben, dann ein anderes, 40° 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's 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° unter 761^{mm} Druck siedende Flüssigkeit, den er durch Einwirkung von Isopropyljodür auf bernsteinsaures Silber erhalten hat.

Hr. Wyruboff 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 auskrystallisirt.

Das Zinksalz, welches man durch Fällen von Zinksulfat mit Ferridcyankalium erhält, ist nach Hrn. Wyruboff $\text{Cy}_6\text{Fe}_2\text{Zn}_3\text{K} + 3\text{H}_2\text{O}$. Man erhält auch nicht Ferridcyanblei beim Behandeln von Bleinitrat mit Ferridcyankalium, sondern ein Nitro ferridcyanür, welches sich bei 100° 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° 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 Benzoessäure 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° erhitzt, weder Spuren von Salzsäure noch Essigäther gegeben hat.

Am Montage den 7. c. hat Herr Würtz der Academie seine Arbeit über Darstellung von Benzoessäure 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 Benzoessäure hat er noch die Tolyssäure, Schmelzpunkt 176 bis 177° , mit Bromtoluol erhalten. Es bildet sich bei dieser Reaction neben einer der Tolyssäure 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° 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 Acetylderivate des Mannits, nach der Schützenberger'schen Methode dargestellt, überreicht.

Er liefs Essigsäureanhydrid, gemischt mit 10 bis 15% Essigsäurehydrat auf krystallisirten Mannit bei Siedehitze wirken. Der Mannit löst sich, und nach dem Erkalten bildet die Flüssigkeit eine klumpige 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 krystallisiren 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-