

Salze (1) und (2) sind gut krystallisirt, blass grünlichgelb und ziemlich leicht auflöslich in Wasser. Salz (3) ist ein sehr weiches, der gebrannten Magnesia ähnliches, weisses, wenig auflösliches Pulver. Salze (4) und (5) sind unauflösliche krystallinische Verbindungen: das erste ist besonders schön. Salz (6) ist ein blass-gelbliches, unauflösliches Pulver, welches beim Erhitzen tief gelb wird, aber beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder erhält. Die normale Säure der Reihe  $I_{2,2} (N\Theta_2)_{1,2} H_6$  bildet blassgelbe leicht auflösliche Nadeln. Endlich das Salz (8), welches schon von dem schwedischen Chemiker Lang beschrieben wurde, ist ein weisses, unauflösliches Pulver. Die obengenannten Verbindungen zeichnen sich durch eine ausserordentliche Beständigkeit aus. Ich habe Grund zu glauben, dass andere ähnliche Salze existiren, in denen Chlor und das salpetrige Radical  $N\Theta_2$  sich in verschiedenen Verhältnissen ersetzen. Ueber diesen Gegenstand werde ich weiter berichten.

#### 90. R. Gerstl aus London am 18. März.

In den jüngsten Sitzungen der Chemischen Gesellschaft kamen die folgenden Mittheilungen vor:

„Ueber Holzdestillation,“ von E. T. Chapman. Es war dies eine Beschreibung der im Grossen betriebenen Operationen, der Retorten und Oefen, der verschiedenen zur Destillation verbrauchten Holzarten und der wichtigsten hierbei gewonnenen Produkte.

„Absorption von Gasen durch Holzkohle unter Druck“, von John Hunter. Der Verfasser nimmt einen an beiden Enden mit Kupferplatten verschliessbaren Glascylinder, stellt in denselben eine Schale mit Quecksilber, in welcher zwei graduirte Proberöhren umgestürzt sind; in der einen Röhre ist trockene atmosphärische Luft, in der andern das zu untersuchende Gas und ein Stückchen Holzkohle. Die Röhre mit Luft dient als Manometer. Der Stand der Gase in den zwei Röhren wird nun abgelesen, einige Zeit verstreichen gelassen, bis die Kohle sich mit Gas gesättigt hat, und das Volum dieses Gases wieder abgelesen. Der Cylinder wird sodann mit Wasser gefüllt und mit der oberen Platte verschlossen. Durch diese obere Platte geht eine Schraubenspindel durch, und durch Einschrauben derselben wird der Druck in dem Cylinder erzeugt. Die Versuche wurden mit Cyan, Ammoniak und Kohlensäure vorgenommen. Das Ergebnis einer Reihe von Beobachtungen war, erstens, dass die Menge des absorbirten Gases mit dem Drucke zunimmt, und zweitens, dass

dieselbe Veränderung des Druckes ungefähr dieselbe Zunahme in der Quantität des absorbirten Gases hervorbringt.

„Destillation und Siedepunkt des Glycerins,“ von T. Bolas. Glycerin zersetzt sich beim Kochen unter gewöhnlichem atmosphärischen Drucke. Der Zersetzung kann natürlich durch Verminderung des Druckes vorgebeugt werden. Es fand sich in dieser Weise, dass Glycerin unter 12 Mm. Druck bei  $179.5^{\circ}$  C. kocht, und unter 50 Mm. Druck bei etwa  $210^{\circ}$  C.

„Einwirkung von Wärme auf salpétrigsaures Silberoxyd,“ von Dr. E. Divers. Die Produkte dieser Einwirkung bestehen hauptsächlich aus salpétrisaurem Silberoxyd, metallischem Silber und Oxyden von Stickstoff. Allein die Mengenverhältnisse dieser Substanzen zu einander variiren in verschiedenen Experimenten, was natürlich auch eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung der gasförmigen Körper bedingt. Erhitzt man Silbernitrit in einem offenen Gefässe bis zu einer von  $85^{\circ}$  bis  $140^{\circ}$  variirenden Temperatur, so kann das Ergebniss der Operation durch die Gleichung  $3\text{NO}_2\text{Ag} = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{Ag} + \text{NO}_3\text{Ag}$  ausgedrückt werden. Wendet man ein verschlossenes Gefäss, statt eines offenen, unter sonst ähnlichen Umständen an, damit die gasförmigen und die festen Bestandtheile der Zersetzung längere Zeit mit einander in Berührung verbleiben mögen, so wird eine Veränderung bewerkstelligt, die sich annäherungsweise durch die Gleichung  $2\text{NO}_2\text{Ag} = \text{NO} + \text{Ag} + \text{NO}_3\text{Ag}$  ausdrücken lässt. In einer dritten Reihe von Experimenten, wo das Nitrit in nur halbverschlossenen Tiegeln erhitzt wurde, zerfiel dasselbe in regulinisches Silber und Stickstoffdioxid:  $\text{NO}_2\text{Ag} = \text{Ag} + \text{NO}_2$ . Aus diesen Resultaten zieht Dr. Divers den Schluss, dass salpétrigsaures Silberoxyd, gleich andern Silbersalzen, unter dem Einflusse der Wärme in metallisches Silber und das Säureradikal, oder dessen Componenten, zerfällt, und dass Silbernitrat, Stickstoffoxyd und salpétrige Säure ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ) nur durch sekundäre Reaktionen gebildet würden. Aus dem Umstande, dass das Nitrit, nachdem es theilweise oxydirt worden, bei etwa  $140^{\circ}$  zu schmelzen anfängt, leitet der Verfasser die Existenz eines Nitrit-Nitrates ab.

„Gegenseitiges Verhältniss von chemischer Thätigkeit und Zeit,“ von Dr. Gladstone. Es waren dies bloss einige kurze Bemerkungen über die Nothwendigkeit, nicht bloss den Anfang und das Ende von chemischen Reaktionen zu beobachten, sondern den ganzen Verlauf derselben sorgsam zu studiren. Zahlreiche Experimente haben Dr. Gladstone gezeigt, dass die Zeit, in welcher eine Reaktion vollendet wird, in verschiedenen Fällen eine sehr verschiedene ist. Sie haben ferner gezeigt, dass sehr oft inmitten einer Reaktion andere Produkte auftreten als bei Beendigung derselben. Wie fruchtbar die Beobachtung, die man auf die Zwischenprodukte einer Reaktion richtet,

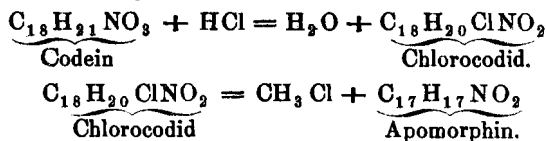
sein kann, mag ersehen werden aus den schönen Resultaten, die Prof. Williamson in seinen Untersuchungen über den Aether gewonnen hat.

„Bestimmung von zuckerhaltiger Glucose,“ von C. H. Gill. Der Verfasser fand, dass das zur Klärung gefärbter Zuckerflüssigkeiten angewendete basische essigsäure Bleioxyd einen merklichen Einfluss auf das Drehungsvermögen der Lösung ausübt, und zwar ist es die Levulose, die so beeinflusst wird, die Dextrose erleidet keine optische Veränderung. Die Aenderung des Drehvermögens der Levulose ist übrigens keine permanente; Ansäuern der Flüssigkeit oder Wegschaffen des Bleies stellen das ursprüngliche Rotationsvermögen wieder her. Hr. Gill benutzt nun diese letzteren Reaktionen, um richtige Zahlen mit dem Saccharimeter zu erhalten. Das von ihm benutzte Reagens ist schweflige Säure, welche die Vortheile besitzt, dass sie gleichzeitig mit dem Fortschaffen des Bleies die Lösung entfärbt, und dass dieselbe unfähig ist, den Zucker in der Kälte zu invertiren.

Hr. Perkin machte eine vorläufige Mittheilung, dass es ihm gelungen sei, durch Digeriren von Brom mit Essigsäureanhydrid, subsequenter Mischung mit Wasser und Destillation Bromessigsäure zu erhalten.

Aus der Royal Society sind die folgenden zwei Abhandlungen zu bemerken:

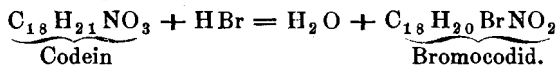
„Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Codein,“ von Dr. Wright. Der Verfasser hat in Gemeinschaft mit Dr. Matthiessen gezeigt\*), dass wenn Codein mit grossem Ueberschusse von Salzsäure erhitzt wird, die folgenden Reaktionen successive stattfinden:



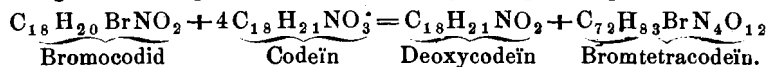
Es erschien ihm nun von Interesse, die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure unter ähnlichen Umständen zu beobachten. Die in Verwendung genommene wässrige Lösung von Bromwasserstoff ward erhalten durch Behandeln von Brom in Wasser mit Schwefelwasserstoff und darauffolgender Rectifikation über pulverisirtem Bromkalium; sie war frei von Schwefelsäure und anderen Schwefelverbindungen, hatte ein spezifisches Gewicht von etwa 1.5, und enthielt 48 Procent Hydrobromsäure. Erhitzt man Codein mit dem drei- bis sechsfachen seines Gewichtes dieser Säure im Wasserbade oder über der Flamme bis zur gelinden Aufwallung, so wird die Mischung allmählig dunkler und erlangt die Eigenschaft — welche sie

\*) *Diese* Berichte, II. 886 und 748.

vorher nicht hatte — mit kohlen saurem Natron einen dichten weissen Niederschlag zu liefern. In den ersten Stadien dieser Veränderung werden keine wahrnehmbaren Mengen Brommethyls entwickelt, späterhin aber tritt eine kleine Menge dieses Körpers auf. Der Niederschlag, der durch kohlen saures Natron hervorgebracht wird, bevor diese weitere Veränderung eintritt, scheint eine variable Mischung von mindestens drei Substanzen zu sein, von denen zwei in Aether leicht löslich sind, die dritte kaum. Alle drei sind Basen; die in Aether unlösliche und eine der in demselben löslichen enthalten Brom. Die eine, scheinbar zuerst gebildete, entsteht dem Chlorocodid analog, nämlich:



und wird darum vom Verfasser Bromocodid benannt. Die zwei andern Basen scheinen aus dem Bromocodid herzustammen; eine derselben besitzt die Constitution des Codeins vermindert um ein Molekül Sauerstoff und wird deshalb als Deoxycodid bezeichnet; die andere Base ist aus vier Molekülen Codein aufgebaut, und eins der 84 Wasserstoffatome ist durch Brom ersetzt, — Dr. Wright nennt sie Bromtetracodid. Die gleichzeitige Entstehung der zwei letzteren Körper mag so vorgestellt werden:



Die grosse Schwierigkeit, das Bromcodein rein abzuscheiden, veranlasste den Verfasser diese Base bloss als bromwasserstoffsaures Salz zu untersuchen. Lässt man eine wässrige Lösung von Bromwasserstoff-Bromcodein für mehrere Tage stehen, so entsteht ein feinkrystallinischer Absatz, der, wenn man ihn aus kochendem Wasser wiederkrystallisirt, in minutiösen schneeweissen Krystallen erscheint. Ueber Schwefelsäure getrocknet — wobei sie sich bräunen — und analysirt erwiesen sich diese Krystalle als Bromwasserstoff-Deoxycodid. Aus den Lösungen dieses Salzes schlägt kohlen saures Natron ein weisses Pulver nieder, das sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löst, und an der Luft allmählig eine dunkelgrüne Farbe annimmt. Die qualitativen Reaktionen dieses Niederschlages sind identisch mit denen des Apomorphins, — die Farbenercheinungen der beiden mit Eisenchlorid, mit Salpetersäure und mit dichromsaurem Kali und Schwefelsäure sind nicht unterscheidbar von einander; allein die physiologischen Wirkungen sind verschieden, —  $\frac{3}{10}$  Grän des Hydrobromides einem Hunde eingegeben, hatten keinen wahrnehmbaren Einfluss auf denselben, während eine viel geringere Dosis Apomorphin heftiges Erbrechen hervorruft. Das bromwasserstoffsaure Salz der dritten Base gab ebenfalls mit kohlen saurem Natron einen weissen, an der Luft sich dunkelgrün färbenden Niederschlag. Rasch getrocknet bei 100° und analysirt gab es Zahlen, die geringer waren als die von der

Formel  $C_{72}H_{83}BrN_4O_{13}$  verlangten, welche aber gut übereinstimmen mit Zahlen einer ähnlichen, jedoch mehr Sauerstoff enthaltenden Formel. Dies deutet auf rasche Absorption von Sauerstoff durch die freie Base; ein entsprechendes Experiment in dieser Richtung — Einführung von mit Aetzkali behandeltem Bromtetracodein in eine mit Luft gefüllte Röhre über Quecksilber — bestätigte die Vermuthung. Das Zusammenschweissen von vier Molekülen Codein ist nicht ohne Parallelen in der Geschichte der Opiumbasen und ihrer Abkömmlinge; so giebt Opiansäure\*) einen Körper, der viermal mehr Kohlenstoff enthält als die ursprüngliche Säure. Die qualitativen Reaktionen des Bromtetracodeins sind identisch mit denen von Bromo- und Chlorocodein. Die Base selbst, wenn frisch gefällt, ist ein klein wenig löslich in Wasser, desgleichen in Alkohol, aber nahezu unlöslich in Aether und Benzol. Wird Bromtetracodein in verdünnter Salzsäure gelöst, aus dieser Lösung durch Zusatz eines Uebarschusses kräftiger Salzsäure gefällt, und wird dieses Lösen und Fällen mehrerenthal wiederholt, so erhält man einen weissen flockigen Niederschlag, der nach Waschen und Trocknen über Schwefelsäure in der Analyse sich als Chlortetracodein erwies. Es ist in den meisten seiner Eigenschaften dem Bromtetracodein gleich.

„Thermoelektrische Wirkung von Metallen und Flüssigkeiten,“ von G. Gore. Es ist bekannt, dass die Schnelligkeit, mit welcher ein in eine saure, alkalische oder salzige Lösung getauchtes Metall corrodirt wird, mit der Temperatur sich ändert, und zwar zumeist zunimmt mit wachsendem Wärmegrade. Es sind ferner schon vor längerer Zeit einige Experimente veröffentlicht worden,\*\*) welche zeigen, dass unter solchen Umständen Veränderungen der elektrischen Zustände in den Metallen vorkommen, allein eine nähere Prüfung des Verhältnisses zwischen Temperatur und elektrischer Veränderung ist noch nicht unternommen worden. In einer früheren Untersuchung über diesen Gegenstand hat Hr. Gore gefunden, dass erhitztes Platin elektro-negativ war gegen kaltes Platin in einer sauer reagirenden Flüssigkeit, und positiv gegen selbes in einer alkalischen. In beiden Fällen war chemische Thätigkeit ausgeschlossen. In seinen jüngsten Experimenten hat der Verfasser versucht zu erfahren, welcher Natur die elektrischen Vorgänge sind, wenn gleichzeitig chemische Thätigkeit stattfindet. Er hat deshalb statt des Platins Kupferplatten in Anwendung gebracht. Aus etwa 60 verschiedenen Versuchen möge bloss erwähnt werden, dass heisses Kupfer gegen kaltes positiv war in Hydrochlor-, Hydrocyan-, Bor-, Chrom- und Orthophosphorsäure, und in wässrigem Ammoniak; hingegen negativ in Schwefel-, Sal-

\*) Diese Berichte, II. 193.

\*\*) Gmelin, Handbuch der Chemie. Bd. I. 342 (IV. Aufl.).

peter-, Chlor-, Hydrobrom-, Hydrofluorkiesel-, Oxal-, Essig-, Wein- und Citronensäure. Diese Erscheinungen werden aber modificirt durch Vermehrung oder Verminderung der Concentration der Flüssigkeiten; so war z. B. die warme Metallplatte negativ in schwachen Lösungen von schwefelsaurem Zink, oder von schwefelsaurem Natron, und ward positiv in concentrirten Lösungen der zwei bezüglichen Salze. Eine von Hrn. Gore ziemlich allgemein beobachtete Erscheinung ist, dass in Salzen die Natur der Säure viel grösseren Einfluss auf die Richtung des Stromes besitzt als die Base. Diese thermoelektrischen Experimente wurden noch fernerhin variirt. So wurden unter Anderem die Platten in zwei von einander getrennt gehaltene Flüssigkeiten, welche ungleiche Concentration besaßen, getaucht, um zu sehen, welche Verschiedenheit in der Concentration einer gewissen Verschiedenheit in der Temperatur entspreche u. s. w.

### 91. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2028. J. F. Parker und E. Sutherland, Birmingham.

„Schmelzen von Eisen und Stahl.“ Datirt 19. Juli 1870.

In den Schmelzraum, Hoch- oder Flammenofen, wird Luft, die durch auf 100° C. erhitztes Petroleum oder ähnliches Oel passirt ist, eingeführt. Bevor solche Luft dann in den Schornstein gelangt, wird sie durch eine Kammer geleitet, in welcher Chlorkalk innig gemengt mit einem Achtel seines Volums feingepulverter Kohle sich befindet.

2046. J. E. Duick, Glasgow. „Behandlung von Mineralölen.“

Datirt 20. Juli 1870.

Um das in solchen Oelen oft anzutreffende bläulich-wolkige Ansehen zu beseitigen, wird denselben Nitrobenzol, oder eine ähnliche aus Kohlenwasserstoffen hergeleitete Nitroverbindung zugesetzt.

2049. G. Phillips, London. „Entfärbung von Syrup.“

Datirt 20. Juli 1870.

Die zum Entfärben verwendete Kohle wird längere Zeit gekocht in Alkohol, Aethyl- oder Methyl-Alkohol, oder einem Gemisch von beiden, worin vorher Ammoniak, oder kaustisches Natron oder Kali aufgelöst worden. Entsprechende Vorrichtungen werden angebracht, um Verlust an Material zu vermeiden.

2065. H. M. Baker, New-York, Ver. Staaten. „Fabrikation von Säuren.“ Datirt 21. Juli 1870.

Die alkalischen Chloride werden durch Hydrate, wie etwa Thon-