

scher Lösung mit Pikrinsäure ausgefüllt. Durch Umkrystallisiren aus erwärmten Alkohol gereinigt stellt das pikrinsaure Salz



lange gelbe Nadeln vor, welche bei $129 - 130^\circ$ schmelzen, in kaltem Alkohol schwer löslich sind (gefunden 0.88 Theile in 100 Theilen bei 17° gesättigter Lösung), leicht beim Erwärmen. Aus 100 Grm. Valeral werden ca. 30 Grm. pikrinsaures Salz erhalten. Die freie Base wird in reinem Zustande als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von grossem Dispersionsvermögen erhalten, welche unzersetzt bei $250 - 260^\circ$ siedet und erwärmt dem Coniin ähnlich riecht; sie ist leicht löslich in Weingeist, Aether und schwachen Säuren, kaum löslich in Wasser oder wässrigen Alkalien; die Salze krystallisiren meistens nicht und werden durch Wasser, in welchem sie leicht löslich sind, beim Kochen zersetzt. Natrium ist selbst bei 250° auf Valeritrin ohne Einwirkung; überhaupt zeigt letzteres grosse Beständigkeit. Das Chloroplatinat $2(\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N} \cdot \text{HCl}) + \text{PtCl}_4$ krystallisirt in durchsichtigen, spröden, orangefarbenen Körnern, welche in Weingeist leicht löslich sind, wenig in Wasser und Aether; in siedendem Wasser schmilzt es zu einem aufschwimmenden, allmählig in Lösung gehenden Oele. Mit Sublimat bildet die Chlorwasserstoffverbindung ein Doppelsalz $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N} \cdot \text{HCl} + \text{HgCl}_2$ in rhomboëdrischen Krystallen, welche in siedendem schwachem Weingeist sich lösen und bei $86 - 88^\circ$ schmelzen.

161. A. Henninger, aus Paris 28. April 1873.

Aus der Academie-Sitzung vom 24. Februar habe ich eine Arbeit des Hrn. E. Grimaux über die Erstarrungspunkte der Gemische von Essigsäure und Wasser zu erwähnen. Dieselben wurden in der Art bestimmt, dass man die Flüssigkeit auf $2 - 3^\circ$ unter dem Erstarrungspunkt abkühlte, sie sodann aus der Kältemischung herausnahm, durch Umschütteln zum Erstarren brachte und den Punkt ablas, zu welchem das Thermometer rasch stieg und einige Zeit constant blieb. Die Methode stimmt fast völlig mit der von Rüdorff überein (diese Berichte III. S. 390). Die so erhaltenen Temperaturen liegen etwas höher als der Schmelzpunkt; beispielsweise ist der so bestimmte Erstarrungspunkt des Wassers $+ 0.8^\circ$.

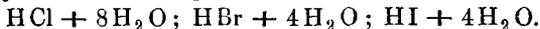
Die folgenden Zahlen sind Mittelwerthe einer grossen Anzahl von Bestimmungen, die bis zu 0.8° untereinander differiren; sie zeigen, dass der niedrigste Punkt $37 - 38$ pCt. Wasser, d. h. dem Gemische $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

H ₂ O	C ₂ H ₄ O ₂	Erstarrungs- punkt	H ₂ O	C ₂ H ₄ O ₂	Erstarrungs- punkt
0.00	100.00	+16.7 ⁰	56.54	43.46	-16.4 ⁰
7.31	92.69	+ 5.4 ⁰	61.68	38.32	-14.5 ⁰
13.25	86.75	- 1.4 ⁰	69.23	30.77	-10.8 ⁰
23.52	76.48	-11.7 ⁰	76.23	23.77	- 8.3 ⁰
31.18	68.82	-18.9 ⁰	79.22	20.78	- 7.2 ⁰
33.56	66.44	-20.5 ⁰	81.89	18.11	- 6.2 ⁰
38.14	61.86	-24.0 ⁰	83.79	16.21	- 5.4 ⁰
44.50	55.50	-22.3 ⁰	100.00	0.00	+ 0.8 ⁰
49.38	50.62	-19.8 ⁰			

Nimmt man die Procente als Abscissen und die Erstarrungspunkte als Ordinaten, und zeichnet man die Curve, so erhält man zwei fast gerade Linien, welche gegen -24^0 convergiren.

Academie, Sitzung vom 24. März.

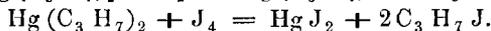
Hr. Berthelot führt eine Reihe interessanter thermischer Experimente über die Constitution der Lösungen der Wasserstoffsäuren und über die entgegengesetzten Reactionen, welche sie hervorbringen, an. Ich kann auf das Einzelne nicht eingehen und begnüge mich, die Hauptresultate zusammenzufassen. Die verdünnten Lösungen enthalten nur bestimmte und stabile Hydrate, während in concentrirten Lösungen gleichzeitig Hydrate (theilweise dissociirt) und eine gewisse Proportion wasserfreier Wasserstoffsäure gleichzeitig bestehen. — Die Gemische, welche eben nur noch Hydrate und nicht schon wasserfreie Säure enthalten, haben eine mit der Temperatur und dem Druck veränderliche Zusammensetzung; bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck entsprechen sie ungefähr den Formeln:



Dadurch erklären sich eine Reihe chemischer inverser Reactionen in Lösungen verschiedener Concentration: die wasserfreien Säuren bedingen gewisse Reactionen, wie z. B. die Zersetzung des Schwefelantimons, die Hydrogenation organischer Körper, des Schwefels, der schwefligen Säure; die Säurehydrate sind entweder ohne Wirkung oder rufen die entgegengesetzten Reactionen hervor.

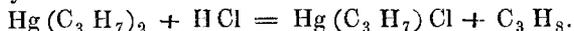
Hr. A. Cahours hat eine grosse Anzahl weiterer Metallderivate der normalen Propylreihe untersucht.

Lässt man Jod auf Quecksilberpropyl wirken, so erhält man, je nach den Proportionen, Jodpropyl und Quecksilber-Monopropyljodür, oder Jodpropyl und Quecksilberjodid:



Mit den Wasserstoffsäuren, Schwefelsäure, verdünnter Salpetersäure, Essigsäure bilden sich in der Siedehitze Propylwasserstoff und

das entsprechende Salz des Quecksilber-Monopropyls; diese Verbindungen krystallisiren.



Feuchtes Silberoxyd eliminirt rasch das Jod aus dem Quecksilber-Monopropyljodür und liefert ein in Wasser sehr leicht lösliches, krystallisirbares Hydrat.

Erhitzt man Quecksilberpropyl mit Zinkspänen auf 120—130°, so bildet sich Zinkpropyl $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Zn}$, welches bei 158—160° siedet und in seinen Eigenschaften dem Zinkäthyl völlig gleicht. Mit Phosphorchlorür und Arsenchlorür giebt es Tripropylphosphin und Tripropylarsin; mit Zinntripropyljodür $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{I}$ erzeugt es Zinntetrapropyl $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$, welches bei 222—225° siedet und bei 14° die Dichte 1.179 besitzt.

Aluminiumpropyl, $\text{Al}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_6$, durch Erhitzen von Quecksilberpropyl mit Aluminium auf 130° dargestellt, bildet eine farblose, an der Luft freiwillig entzündliche Flüssigkeit, die bei 248—252° siedet.

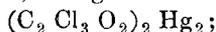
Arsen reagirt gegen 175—185° auf Jodpropyl und erzeugt ein Doppelsalz von Tetrapropylarsoniumjodid und Arsenjodür:



Kalilauge entzieht dieser Verbindung in der Kälte das Jodarsen und lässt das Jodid, $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J}$. Letzteres bildet farblose Prismen; destillirt man dagegen die Doppelverbindung mit überschüssiger Kalilauge, so geht Arsen als Tripropyl, $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, über. Jodpropyl wirkt auch auf Arsenzink und Arsenkalium oder -Natrium ein.

Hr. Houzeau bestimmt die Kohlensäure volumetrisch, indem er sie in titrirte, etwas Zinkoxyd enthaltende Natronlauge leitet, sodann mit Chlorbaryum das gebildete Natriumcarbonat ausfällt und durch titrirte Säure den Gehalt der filtrirten Lösung ermittelt. Das Zinkoxyd soll dazu dienen, um anzuzeigen, ob hinlänglich Alkali angewendet; denn sowie alles Natron neutralisirt ist, fällt Zinkcarbonat aus. Dieses Verfahren, welches übrigens nichts Neues darbietet, scheint mir sehr unpraktisch zu sein; es setzt vor Allem vollkommen kohlenstofffreie Natronlauge voraus.

Hr. A. Clermont beschreibt einige weitere Trichloracetate; das Mercuriosalz bildet kleine, wenig lösliche Krystalle, der Formel



das Mercuricumalsalz krystallisirt in grossen Nadeln, welche in Wasser wenig löslich sind, sich dagegen in Alkohol und Aether leicht lösen. Formel: $(\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2)_2\text{Hg}$.

Zinktrichloracetat $(\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2)_2\text{Zn} + 6\text{H}_2\text{O}$. Glänzende und sehr zerfliessliche Schuppen.

Die Trichloressigsäure verbindet sich auch direct mit Harnstoff und giebt zerbrechliche Blätter von der Formel $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{HO}_2$.

Die Academie-Sitzung vom 31. März bot ausser einer Mit-

theilung des Hrn. Lecoq de Boisbaudran über das Spectrum der Borsäure, für welches der Verfasser interessante Regelmässigkeiten in der Vertheilung der hellen Bänder nachgewiesen, und einer Abhandlung des Hrn. Béchamp über die Gegenwart von Alkohol und Essigsäure in frischer Milch nichts Chemisches dar.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 4. April.

Hr. M. Prud'homme hat die Bedingungen studirt, unter denen Rosolsäure aus Phenol entsteht. Die Gegenwart der Schwefelsäure ist nicht erforderlich, sondern andere Säuren, Borsäure, Arsensäure und arsenige Säure mit Oxalsäure und Phenol erhitzt, geben ebenfalls Rosolsäure. Oxalsäure kann sogar allein diese Säure erzeugen; wird Phenol mit wasserfreier Oxalsäure erhitzt, so entsteht Rosolsäure. Die Schwefelsäure wirkt daher bei der Bereitung der Säure einfach als wasserentziehendes Mittel.

Hr. D. Tomasi hat durch Einwirkung von gechlorten Chloracetyl auf Anilin und Toluidin Chloracetanilid, $C_6H_5NH.C_2H_2ClO$ und Chloracetoluidin $C_7H_7NH.C_2H_2ClO$ bereitet.

Ersteres bildet feine, bei 97° schmelzende Nadeln; bei höherer Temperatur sublimirt es. In Wasser wenig löslich, wird es von Aether und Essigsäure in ziemlich grosser Menge aufgelöst. Salpetersäure verwandelt es in ein Nitroprodukt.

Das Chloracetoluid krystallisirt in prismatischen Nadeln, welche bei 162° schmelzen, jedoch schon gegen 110° sublimiren. Wasser löst es selbst in der Siedebitze nur in sehr geringer Menge; in Schwefelsäure und Essigsäure ist es ziemlich löslich.

Hr. E. Grimaux hat in siedendes Aethylbenzol, $C_6H_5.C_2H_5$, 2 Moleküle Brom in kleinen Quantitäten eingetragen und dabei Bromcinnamol, $C_6H_5-CHBr-CH_2Br$, in fast theoretischer Menge erhalten. Die beiden Bromatome treten daher an zwei verschiedene Kohlenstoffatome¹⁾.

Erhitzt man Bromcinnamol mit Wasser zum Sieden, so wird nach und nach alles Brom in der Form von Bromwasserstoff eliminiert; Hr. Grimaux behält sich das Studium der gebildeten Producte vor.

Academie, Sitzung vom 7. April.

Hr. Feil legt der Academie eine grosse Anzahl künstlicher Edelsteine und gewisser Gläser verschiedenartigster Zusammensetzung vor; es finden sich darunter eine ganze Reihe krystallisirter Produkte, welche durch Metalloxyd verschieden gefärbt sind.

Hr. E. Asselin hat die Löslichkeit verschiedener Seifen und des Calciumsulfats in Glycerin untersucht:

100 Th. Glycerin lösen: 0.71 Eiseenseife; 0.94 Magnesiumseife; 1.18 Kalkseife und 0.957 Calciumsulfat.

¹⁾ Vergl. hierzu Radziszewski, S. 492 dieses Heftes.

Hr. Tomasi berichtet über die Einwirkung des gechlorten Chloracetyls auf Anilin und Toluidin. Nach Hrn. Rabuteau sind die Jodide des Tetramethylammoniums und Tetramylammoniums heftige Nervengifte, welche ihren Wirkungen nach dem Curarin zur Seite gesetzt werden können. Die Sitzung vom 14. April bot nichts Chemisches dar.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 18. April.

Hr. Lecoq de Boisbaudran zeigt der Gesellschaft einen Bunsen'schen Brenner vor, der aus Glasröhren und zwei passenden Korken leicht herzustellen ist. Derselbe wird sehr zweckmässig angewendet, wenn es sich um Fernhalten jeder Spur Kupfer handelt.

Hr. Lauth giebt ein Verfahren an zum Färben von Wolle mit Anilingrün; der Wollenstoff wird durch ein mit Salzsäure angesäuertes Bad von Natriumhyposulfit gezogen, abgespült und dann einfach in eine Lösung von Anilingrün gebracht. Die Wolle nimmt mit grosser Leichtigkeit den Farbstoff auf und erlangt einen schönen Farbenton; sie hat jedoch ein weiches, schmieriges Anfühlen und ist ohne Elasticität. Diesem Nachtheil kann durch Zusatz einer gewissen Menge Alaun zu dem Natriumhyposulfit-Bad abgeholfen werden.

Nach Versuchen des Hrn. Lauth ist es der auf der Wolle abgesetzte Schwefel, welcher das Anilingrün fixirt; jedoch nicht jeder Schwefel besitzt diese Eigenschaft; sondern nur der electropositive in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel. Wolle, welche mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff getränkt ist, fixirt nach dem Trocknen kein Anilingrün; andererseits kann man die im Natriumhyposulfit-Bad präparirte Wolle mit Schwefelkohlenstoff vollständig von löslichem Schwefel befreien, ohne ihr das Vermögen zu entziehen, den Farbstoff zu fixiren.

Hr. E. Jungfleisch bemerkt, dass die Weinsäure, welche man in den verschiedenen synthetischen Reactionen erhalten hat, immer ein Gemenge von inactiver Weinsäure und Traubensäure ist. Alle diese Reactionen gehen bei einer mehr oder minder hohen Temperatur vor sich, und das erhaltene Gemische entspricht dem Gleichgewicht, welches bei dieser Temperatur zwischen inactiver Säure und Traubensäure besteht. Die Ueberführung der Desoxalsäure in Weinsäure beim Erhitzen macht keine Ausnahme; die gebildete Weinsäure ist nicht reine Traubensäure, wie man angegeben, sondern ebenfalls ein Gemenge dieser Säure mit inactiver Weinsäure.

Academie, Sitzung vom 21. April.

Hr. H. Gal hat durch Einwirkung von Chlorphosphor, Bromphosphor und Jodphosphor auf Trichloressigsäure Chlor-, Brom- und Jodtrichloracetyl bereitet. Ersteres, $C_2Cl_3O.Cl$, bildet eine bei 118°

constant siedende Flüssigkeit; das Bromid, $C_2 Cl_3 O \cdot Br$, siedet bei 143^0 ; endlich das Jodid, $C_2 Cl_3 O \cdot J$ ist farblos und scheint gegen 180^0 überzugehen. Wasser und Alkohol zersetzen diese Körper wie die Halogenverbindungen der Säuren im Allgemeinen.

Hr. F. Schlagdenhauffen hat durch Erhitzen von Glycerin mit einfach Schwefelnatrium flüchtige schwefelhaltige Verbindungen erhalten, deren Studium er sich vorbehält.

Hr. A. Müntz hat den durch Auskochen von Thierhaut mit Wasser unlöslich bleibenden Theil näher untersucht. Derselbe behält das primitive Aussehen der Haut bei; er löst sich nicht in Ammoniak, dagegen in ammoniakalischer Kupfer- und Zinklösung. Er enthält (Mittel von 3 Analysen):

$$C = 54.53$$

$$H = 6.83$$

$$N = 14.39$$

Dieselbe Substanz findet sich in den Därmen, der Blase der Säugethiere, in der Haut der Vögel und Reptilien.

162. R. Gerstl, aus London den 2. Mai.

In der gestrigen Sitzung der *Chemical Society* sprach Dr. Sprengel über eine neue Klasse von Explosivkörpern. Er wies darauf hin, dass, wo man der Sicherheit halber den Kohlenstoffkörper vom Sauerstoffkörper bis zur Zeit der Anwendung getrennt hält, es vortheilhaft ist, beide Substanzen, oder doch wenigstens eine derselben, flüssig zu haben, damit die Mengung eine schnelle und innige sei. Schon vor einiger Zeit ist von ihm vorgeschlagen worden, poröse Kuchen von chlorsaurem Kali mit Schwefelkohlenstoff oder Nitrobenzol zu tränken.

Eine Notiz von J. B. Hannay über „Zirkonerde“ macht darauf aufmerksam, dass dieses Oxyd in zwei Modificationen existiren kann. Schlägt man es aus Lösungen bei höherer Temperatur nieder, so ist ein grosser Theil des Niederschlages unlöslich in Weinsteinsäure. Verfasser schreibt diesem Umstande das Auffinden des hypothetischen Jargoniums in einigen Zirkonvarietäten zu.

Zu spectroscopischen Untersuchungen soll das Licht einer auf einen Zirkoncyliner gerichteten Oxyhydrogenflamme besonders vortheilhaft sein, — das Spectrum ist an beiden Enden klar und schön

W. H. Deering theilte mit, dass sorgfältige Untersuchungen ihm ergeben haben, dass das sogenannte pyrogallussäure Bleioxyd, $3PbO \cdot 4C_6 H_6 O_3$, stets Essigsäure enthalte, nahezu in dem von der