

(weiteren) zur Pumpe führenden Röhrenstückes¹⁾, so dass diese doppelte Rohrverbindung noch mit Bequemlichkeit in den nur 9 Mm. weiten, mit Marke versehenen Hals des Sammelkölbchens eingesetzt wird. — Die Luftpumpe bleibt während der ganzen Operation in Thätigkeit.

Die Apparate habe ich — die Kapsel zu besserer Haltbarkeit in Messing ausgeführt — von dem Mechaniker Hrn. Kuhlo in Stettin anfertigen lassen, durch welchen sie bezogen werden können.

Mit entsprechenden maschinellen Aenderungen dürfte die beschriebene Combination auch in grösserem Massstab sich brauchbar machen lassen.

Correspondenzen.

235. A. Henninger, aus Paris 25. Juni 1873.

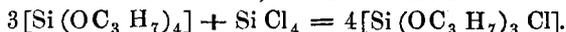
Academie, Sitzung vom 9. Juni.

Hr. Cahours hat einige weitere Derivate des normalen Propylalkohols dargestellt.

Berylliumpropyl, bereitet durch Erhitzen von Quecksilberpropyl mit Beryllium auf 130°, bildet eine farblose, bei 244—246° siedende Flüssigkeit; an der Luft verbreitet es, ohne sich zu entzünden, weisse Nebel. Es wird bei — 17° nicht fest; Wasser zersetzt es lebhaft unter Gasentwicklung und Abscheidung von Beryllerdehydrat.

Berylliumäthyl gleicht dem vorhergehenden und siedet bei 185—188°.

Kieselsäurepropyläther $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ bildet sich wie die entsprechende Aethylverbindung, wenn man Propylalkohol langsam zu Siliciumchlorid setzt; er siedet bei 225—227° und besitzt bei 18° eine Dichte von 0.915; Wasser zersetzt ihn langsam unter Abscheidung von Kieselsäurehydrat. Erhitzt man den Aether mit Siliciumchlorid auf 160—170°, so erhält man, je nach den angewendeten Proportionen der beiden Substanzen, das Monochlorhydrin oder Dichlorhydrin des Kieselsäurepropyläthers. Das Monochlorhydrin $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\text{Cl}$ stellt eine farblose, bei 268—210° siedende Flüssigkeit dar, deren Dichte 0.980 ist; es entsteht nach der Gleichung:



Das Dichlorhydrin $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ bildet eine farblose Flüssigkeit von ätherischem, schwach stechendem Geruch, welche bei 185—188° siedet und die Dichte 1.028 besitzt.

¹⁾ Aehnlich Carmichael, Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1871. Seite 83.

Borpropyl Bo $(OC_3H_7)_3$, aus normalem Propylalkohol und Chlorbor erhalten, siedet bei $172-175^\circ$ und besitzt bei 16° die Dichte 0.867.

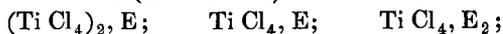
Propylallophanat $C_5H_{10}NO_3$ nach der Methode von Hofmann, durch Erhitzen von Propylalkohol mit überschüssigem Harnstoff dargestellt, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche sich in kaltem Wasser wenig auflösen, in heissem Wasser und in Alkohol dagegen leicht löslich sind. Es schmilzt zwischen 150 und 160° . Wendet man umgekehrt einen Ueberschuss von Propylalkohol an, so entsteht Propyluräthan $C_4H_9NO_2$; dasselbe bildet lange, glänzende, bei $52-53^\circ$ schmelzende Prismen, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen; es siedet bei $194-196^\circ$.

Hr. P. P. Dehérain legt der Academie seine Untersuchungen über die Absorption des Stickstoffs durch Ackererde vor; ich habe darüber schon berichtet.

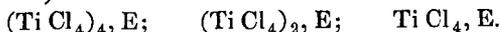
Hr. J. N. Lockyer hat die Spectra, welche die Haloïdverbindungen der Metalle in dem Inductionsfunken geben, einer vollständigen Untersuchung unterworfen, auf die ich jedoch nicht näher eingehen kann; ich will nur einige der Schlussfolgerungen erwähnen. Nach Hr. Lockyer besitzen auch die zusammengesetzten Körper charakteristische Spectra; während jedoch die Spectra der Elemente Linien-Spectra sind, bestehen die der zusammengesetzten Körper aus gestreiften Bändern. Die grössere Einfachheit der Linien- oder Band-Spectra entspricht der grösseren Entfernung der Moleküle, die grösste Complexität (continuirliches Spectrum) der grössten Annäherung derselben. Da die Hitze, welche zur Verflüchtigung einer Substanz nöthig, dieselbe mehr oder weniger dissociirt, so enthalten die Spectren gewöhnlich Linien und Bänder; die letzteren verschwinden mehr und mehr, wenn die Temperatur steigt.

Hr. Prunier legt seine Arbeit über das Aethylacetylen, und Hr. Chojnacki über das Phenylallyl vor; ich werde darauf weiter unten zurückkommen.

Hr. E. Demarçay beschreibt die Verbindungen des Titanchlorids $TiCl_4$ mit einer grossen Reihe von Aethern (essigsäures, buttersäures, valeriansäures, capronsäures, benzoësaures, oxalsäures, bernsteinsäures Aethyl; essigsäures, valeriansäures Amyl, benzoësaures Methyl). Die Verbindungen mit den Aethern der einbasischen Säuren gehören drei Reihen an ($E = \text{Aether}$):



für die Aether der zweibasischen Säuren existiren ebenfalls drei Reihen ($E = \text{Aether}$):

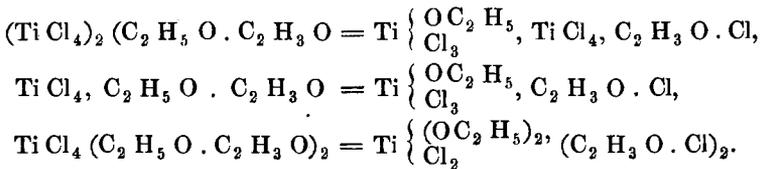


Man erhält die Körper der ersteren Reihe, indem man den Aether tropfenweise zu der berechneten Menge Titanchlorid hinzusetzt; zur

Darstellung der Verbindungen der beiden anderen Reihen löst man die der ersten in der berechneten Menge Aether auf. Alle diese Körper sind fest, gelb, krystallinisch und nicht flüchtig; sie schmelzen theils im Wasserbade, theils erst bei höherer Temperatur; durch Erhitzen ersetzt, lassen sie als Rückstand eine kohlige Masse, während eine Flüssigkeit überdestillirt, welche theilweise erstarrt.

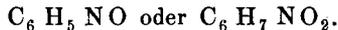
Titanchlorid verbindet sich auch direct mit Säurechloriden (Chlorbenzoyl).

Hr. Demarçay betrachtet diese Körper als Verbindungen von Chlorhydrinen der Titansäureäther mit Säurechloriden; den mit Aethylacetat erhaltenen Substanzen giebt er folgende Constitution:



Als Stütze dieser Ansicht führt er an, dass sich das bekannte Trichlorhydrin $\text{Ti} \left\{ \begin{array}{l} \text{OC}_2 \text{H}_5 \\ \text{Cl}_3 \end{array} \right.$ direct mit Säurechloriden und Titanchlorid verbindet. Die Sulfide und Sulphydrate der Alkoholradicale verhalten sich gegen Titanchlorid genau so wie der Aethyläther.

Hr. T. L. Phipson giebt den Namen Phenocyanin einem blauen Stoff, der sich aus Phenol unter dem gleichzeitigen Einflusse von Ammoniak und Sauerstoff bildet. In festem Zustande bildet es eine dunkelblaue Masse mit kupferigen Reflexen, die sich in Alkohol, Benzin und Ammoniak, dagegen nicht in Wasser löst. Sie ist schmelzbar und verflüchtigt sich theilweise unter Entwicklung purpurner Dämpfe. Säuren färben sie roth; Zink entfärbt die saure Lösung, und die Farbe erscheint wieder an der Luft nach Zusatz von Ammoniak. Die Zusammensetzung dieser Substanz entspricht nach Hrn. Phipson wahrscheinlich der Formel



Academie, Sitzung vom 16. Juni.

Hr. Berthelot theilt der Academie seine Bestimmungen der Verbrennungswärme der Ameisensäure mit. Die angewandte Säure schmolz bei $+8.6^\circ$; die Auflösung der festen Säure in Wasser ist von der Wärmetönung -2.35 Cal. begleitet; die der flüssigen Säure entwickelt $+0.076$ Cal. Die Neutralisation der Säure mit Kali entwickelt $+13.07$ Cal.

Hr. Berthelot hat nun die Wärmetönung bei der Zersetzung der Ameisensäure durch concentrirte Schwefelsäure gemessen und daraus die Tönung bei der Spaltung in Kohlenoxyd und Wasser

berechnet. Die Zersetzung der Ameisensäure durch Schwefelsäure geht Anfangs schon in der Kälte leicht von Statten, verlangsamt sich jedoch nach kurzer Zeit und wird erst nach ungefähr 24 Stunden vollständig, d. h. nach einer Zeit, welche für calorimetrische Bestimmungen viel zu lang ist; es entwickelt sich dabei reines Kohlenoxyd. Hr. Berthelot hat die Reaction in einem geschlossenen Apparat aus Platin vor sich gehen lassen und die ganze Vorrichtung in das Calorimeter eingetaucht. Das entwickelte Gas tritt aus dem Apparate aus, nachdem es die Temperatur des Calorimeters angenommen, und wird gemessen; nach 10—15 Minuten wird die Temperaturerhöhung beobachtet und der Reaction durch Vermischen des Inhalts des Platinapparates mit dem Calorimeterwasser ein Ende gesetzt und die neue Temperaturerhöhung ebenfalls beobachtet. Die entwickelte Gasmenge giebt das Gewicht der zersetzten Ameisensäure. Aus diesen Versuchen folgt für Zersetzung von CH_2O_2 zu $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ in der Kälte die Wärmetönung $+ 1.38$ Cal. oder umgekehrt, bei der Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser wurden 1.38 Cal. absorbirt. Berechnet man hieraus die Verbrennungswärme der Ameisensäure, so erhält man 68—70 Cal. Hr. Berthelot hat diese Grösse auch direct ermittelt und ist dabei zu einer anderen Zahl als Hr. Thomson (diese Berichte Bd. V S. 957) gelangt. Hr. Berthelot oxydirt die Ameisensäure im Calorimeter in der Kälte und bei Gegenwart von Kaliumcarbonat mit Kaliumpermanganat, fügt darauf Schwefelsäure und einen kleinen Ueberschuss Oxalsäure hinzu und oxydirt endlich letztere mit titrirter Kaliumpermanganat-Lösung. Es sei mir erlaubt, die Versuche zur der Bestimmung der Wärmeconstanten der Oxalsäure und des Permanganats zu übergehen und nur anzufügen, dass

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (gelöst) $+ \text{O} = 2\text{CO}_2$ (gelöst) $+ \text{H}_2\text{O} : 73.7$ Cal.
entwickelt; und ferner

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (fest) $+ \text{O} = 2\text{CO}_2$ (gasförmig) $+ \text{H}_2$ (flüssig) : 60.2 Cal.
entwickelt. Andererseits ist die Produktion von O_5 aus $\text{Mn}_2\text{O}_8\text{K}_2$ bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Schwefelsäure von der Wärmetönung $+ 46.9$ Cal. begleitet, d. i. 9.38 Cal. für jedes Atom Sauerstoff.

Mit Zugrundelegung dieser Zahlen berechnet Hr. Berthelot die Verbrennungswärme der Ameisensäure die Zahl $+ 69.9$ Cal., ein Resultat, welches mit dem Obigen übereinstimmt.

Hr. H. Gal hat die in dem Handel unter dem Namen Alan-Gilan oder Hilan-Hilan bekannte Essenz, welche von der Blüthe eines Baumes der Familie der Annonaceen, von der *Unona odoratissima* abstammt, untersucht. Dieses sehr theure Produkt (2500 Franken per Kilogr.) besitzt bei 0.15° eine Dichte von 0,980; es destillirt, ohne kohligen Rückstand zu lassen, zwischen 160 und 300° ; eine

Schicht von 5 Ctm. Länge dreht die Polarisationssebene um 14° nach links. Kalilauge verseift die Essenz theilweise unter Bildung von benzoësaurem Kalium; der nicht angegriffene Theil besitzt keinen regelmässigen Siedepunkt; er besteht aus sauerstoffhaltigen Produkten, die noch nicht näher untersucht sind.

Hr. Quinquaud benutzt zur Berechnung der Menge Hämoglobin des Blutes die Bestimmung des Sauerstoffs des an der Luft geschüttelten Blutes nach der Methode von Schützenberger und Risler. Er zeigt, dass die so erhaltenen Resultate mit den aus der Eisenmenge des Blutes erhaltenen übereinstimmen. Die HH. Ch. Lauth und Baubigny lassen einen *pli cacheté*, welchen sie deponirt hatten, öffnen. Derselbe beschreibt ein neues Verfahren zur Gewinnung von Anilingrün ohne Jod durch Einwirkung, bei Gegenwart eines Alkalis, des Methyläthers einer Mineralsäure, Schwefelsäure-, Salpetersäure-, Phosphorsäure-Methyläthers auf Anilinviolett. Sie geben dem Metylnitrat den Vorzug, welches schon bei ziemlich niedriger Temperatur reagirt.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 20. Juni.

Hr. L. Prunier hat Aethylen und Acetylen direct verbunden, indem er das Gasgemenge durch ein zur beginnenden Rothgluth erhitztes Rohr leitete. Der Kohlenwasserstoff C_4H_6 , welcher sich hierbei bildet, verbindet sich mit 4 At. Brom zu dem Tetrabromid $C_4H_6Br_4$, welches bei $113-115^{\circ}$ schmilzt; dasselbe scheint daher mit dem Tetrabromid, welches Hr. Caventou aus den durch Compression des Leuchtgases condensirten Kohlenwasserstoffen und Ihr Correspondent durch Reduction des Erythrits erhalten hat, identisch zu sein.

Hr. C. Chojnacki hat beim Erhitzen von Benzol und Jod- oder Bromallyl mit etwas Zink auf 100° eine geringe Menge eines bei 155° siedenden Kohlenwasserstoffs erhalten, der nach der Analyse Allylbenzol $C_6H_5 \cdot C_3H_5$ ist.

Hr. Bourgoin kommt auf die Produkte der Einwirkung des Broms auf Bernsteinsäure zurück; neben Bibrombernsteinsäure entsteht, wie schon früher angegeben, eine isomere Säure, welche Hr. Bourgoin, ebenso wie Hr. Franchimont, als verschieden von der Isodibrombernsteinsäure Kekulé's hält. Das Silbersalz dieser Säure explodirt sehr häufig beim Erhitzen und giebt Silber, Kohle, Bromwasserstoff und Kohlensäure.

Ferner enthält das Rohprodukt eine gewisse Menge Oxymaleinsäure und eine Brommaleinsäure.

Hr. Friedel legt der Gesellschaft eine Arbeit des Hrn. Crafts über die Titration des Eisens mittelst Natriumhyposulfit vor. Hr. Crafts hat genau die Bedingungen studirt, unter denen man arbeiten

muss, um genaue Resultate zu erhalten; dieselben stimmen im Wesentlichen mit denen, welche Landolt früher anempfohlen hatte, überein.

Die HH. Ch. Friedel und R. D. Silva kommen auf die durch Oxydation des Pinacolins entstehende Säure $C_5 H_{10} O_2$, der sie den Namen Pinalinsäure gegeben hatten, zurück. Hr. Butlerow hält die Säure für identisch mit der Trimethylessigsäure, welche er aus Trimethylcarbinol synthetisch dargestellt hat, und welche nach ihm bei $34-35^\circ$ schmilzt und bei 161° siedet. Trotz vieler Versuche ist es den HH. Friedel und Silva nicht gelungen, einen so hohen Schmelzpunkt zu erhalten; die Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid in der Kälte veränderte den Schmelzpunkt nicht; in der Hitze tritt Zersetzung ein unter Bildung von Kohlenwasserstoffen und eines ätherischen Produktes. Durch fractionirte Krystallisation ging der Schmelzpunkt auf 30° ; der Siedepunkt liegt bei 163° . Die flüchtigste Portion der rohen Säure enthält eine sehr geringe Menge Essigsäure.

Von den Salzen wurden folgende untersucht: Natriumsalz, kleine nicht zerfliessliche Blättchen. Kaliumsalz, zerfliessliche Blättchen. Silbersalz, wenig lösliche, an dem Lichte sich schwärzende Schuppen. Calciumsalz $(C_5 H_9 O_2)_2 Ca + 4H_2 O$ und Baryumsalz $(C_5 H_9 O_2)_2 Ba + 5H_2 O$; feine Nadeln. Das Kupfersalz $(C_5 H_9 O_2)_2 Cu + H_2 O$ ist charakteristisch; es bildet einen schön grünen, fast unlöslichen Niederschlag, der sich in Alkohol löst und daraus in grünblauen Nadeln krystallisirt, welche Krystallwasser und Alkohol enthalten; Wasser zersetzt es ziemlich leicht unter Bildung eines blauen basischen Salzes.

Die Säure entsteht fast in theoretischer Menge bei der Oxydation des Pinacolins; sie ist wahrscheinlich mit der Trimethylessigsäure identisch, und ihr Schmelzpunkt wird durch eine geringe Verunreinigung, welche nicht entfernt werden kann, etwas herabgedrückt.

Die Verfasser sind der Ansicht, dass das Pinacon und das Pinaocolin die aus der Acetonformel normal abgeleitete Constitution besitzen, und dass eine Umlagerung erst bei der Oxydation des Pinacolins zu Trimethylessigsäure stattfindet. Es ist in der That nicht wahrscheinlich, dass eine so ruhige Reaction wie die Hydrogenation des Acetons eine Atomumlagerung bewirkt, während dies bei einer Oxydation eher anzunehmen ist.

236. R. Gerstl, aus London den 30. Juni.

R. Warrington hat schon vor längerer Zeit beobachtet, dass Tricalciumphosphat durch Kochen mit Wasser zersetzt wird. Gegenwärtig theilt er Näheres hierüber mit. Das zu den Versuchen ge-