

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-

nommene Phosphat wurde durch Vermischen von Chlorcalciumlösung mit einer Lösung von Dinatriumphosphat, der ein Aequivalent Ammoniak zugegeben worden ist, bereitet. Von dem gut ausgewaschenen, aber nicht getrockneten Niederschlage wurde eine kleine Menge — ungefähr 2—4 Gr. trockenem Salze entsprechend — zwei Stunden lang in einem Liter Wasser gekocht, die Lösung decantirt, das Phosphat wieder mit einem Liter Wasser zwei Stunden gekocht, und dieses successive Behandeln mit Wasser mehrmals wiederholt.

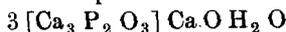
Der erste Auszug war entschieden sauer und, wenn auf Kalk und Phosphorsäure quantitativ analysirt, enthielt nicht genug Kalk, um das Monocalciumsalz zu bilden. Die Menge der Phosphorsäure in diesem ersten Auszuge entsprach einer Löslichkeit von 1 Tricalciumsalz in 4651 Wasser. Nach zwanzigstündigem Kochen, wobei das Wasser alle zwei Stunden gewechselt wurde, enthielt der Auszug äusserst wenig Phosphorsäure.

In einer Reihe von Experimenten wurde Tricalciumphosphat 20 bis 50 Stunden lang gekocht und der zurückgebliebene Rückstand analysirt. Die für Kalk und Phosphorsäure gefundenen extremen Zahlen stehen zu denen des Apatits wie folgt:

| Apatit. | | Gekochtes Phosphat | | |
|---------------------------------|--------|------------------------------|---------------------------|-----------------------|
| | | Niedrigster Kalk- gehalt. | Höchster Kalk- gehalt. | Mittel von 6 Anal. |
| 10 CaO | 56.79 | 56.20 | 56.93 | 56.60 |
| 3 P ₂ O ₅ | 43.21 | 43.80 | 43.07 | 43.50 |
| | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

Im Laufe des fortgesetzten Kochens wurde etwas Alkali aus dem Glase ausgezogen; dass aber dies keine wesentliche Rolle in der Zersetzung des Phosphates spielt, zeigte sich bei einem in einem silbernen Becher vorgenommenen Versuche — nach 29stündigem Kochen enthielt das bleibende Phosphat 56.43 Kalk und 43.57 Phosphorsäure.

Das constitutionelle Wasser wurde in drei Fällen 1.96 bis 2.20 für 100 Theile gefunden. Stellt man sich Fluor- und Chlorcalcium in Apatit durch ein Aequivalent Kalkhydrat ersetzt vor, so würde Apatit 1.79 pCt. Wasser enthalten. Somit dürften die analytischen Zahlen für das gekochte Phosphat auf die Formel



zurückführbar sein. Doch zögert Verfasser, den Schluss zu ziehen, dass das Endresultat der Einwirkung von Wasser auf Kalkphosphat hydrirter Sauerstoff-Apatit (*hydrated oxygen apatite*) sei, da die Kochversuche sich auf keine längere Dauer als 50 Stunden erstreckten, und die Einwirkung des Wassers unter gewöhnlichem Drucke, nach

den ersten Abkochungen, eine sehr schwache wird. Das gekochte Phosphat enthielt auch etwas Kohlensäure, aber es war in keinem Falle auch nur halb so viel als erforderlich, um das Kalkhydrat der obigen Formel in Carbonat zu verwandeln. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass durch Einwirkung von Wasser, welches Fluoride und Chloride enthält, unter höherem Druck und Wärmegrade auf phosphorsauren Kalk echter Apatit gebildet würde.

Verfasser glaubt, dass Tricalciumphosphat auch durch kaltes Wasser zersetzbar sei, wengleich viel langsamer als durch kochendes. Die Löslichkeit des Tricalciumsalzes in kaltem Wasser, oder vielmehr die Menge der Phosphorsäure, die es an das Wasser abgibt, scheint von dem gegenseitigen Verhältnisse zwischen Phosphat und Wasser abhängig zu sein, und auch von dem Maasse, in welchem das Phosphat bereits der Einwirkung von Wasser ausgesetzt gewesen ist. Das Tricalciumphosphat hat keine definitive Löslichkeitszahl, — jeder Untersucher kommt in dieser Beziehung zu verschiedenen Resultaten.

Da alle Kalkphosphate, die minder basisch als Apatit sind, in Gegenwart von Wasser nicht stabil zu sein scheinen, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass viele natürliche Phosphate, die gegenwärtig als Tricalciumsalze angesehen werden, bei näherer Untersuchung sich als mehr basische Constitutionen erweisen dürften.

Mayer und Wright haben einige Reactionen von Morphinderivaten untersucht. Erhitzt man salzsaures Apomorphin mit Ueberschuss von Aetzkalklösung, so löst sich die anfangs niedergehende Base wieder, und die Lösung bräunt sich rasch durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft.

Durch Schütteln mit Aether, nach vorangegangenen Ansäuern mit Salzsäure, wird ein eigenthümlicher Farbstoff ausgezogen, der dem Aether eine schöne purpurviolette Farbe ertheilt. Diese Färbung mag als gute qualitative Probe für Apomorphin angesehen werden. Durch Schütteln der aetherischen Lösung mit Alkalien sondert sich eine grasgrüne wässerige Schichte ab, aus welcher Salzsäure indigoblaue Flocken niederschlägt, die unlöslich sind in Wasser und Säuren, aber löslich in Alkalien (mit grüner Farbe), in Ammoniaksalze enthaltendem Wasser (lichtblau), in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform (mit verschiedenen Nuancen von Purpur und Violett).

Sonderbar sind die Variationen in der Färbung, die gleiche Mengen des Körpers in gleichen Volumtheilen der verschiedenen Lösungsmittel hervorbringen.

Die analytischen Zahlen des gereinigten blauen Niederschlages führen zur Formel $C_{43}H_{34}N_2O_7$. Der Körper bildet weder mit Säuren noch mit Basen Salze. Die neutrale ammoniakalische Lösung,

erhalten durch Zusatz von wässrigem Ammoniak und einige Tage langem Stehenlassen der Flüssigkeit über Schwefelsäure, giebt keine Niederschläge mit Silbernitrat, Bleiacetat, Bariumnitrat u. s. w., wohl aber einen dunkelbraunen mit Quecksilberchlorid; der Niederschlag enthält Chlor und viel Quecksilber, — er ist wahrscheinlich eine Mischung von Calomel und Quecksilbersalz irgend eines Oxydationsproduktes.

Diapomorphin und Deoxymorphin geben, wenn ähnlich behandelt, gleichfalls diesen blauen Körper; aber keines der Monomorphinderivate, noch auch der Abkömmlinge der „Tetra“-Reihe¹⁾ ist fähig ihn zu liefern.

Die Monomorphinabkömmlinge (Hydrochlorate) zerfallen, wenn allmählig auf 150⁰—160⁰ erhitzt, und liefern, wenn mit Aetzkali versetzt und destillirt, kleine Mengen Methylamins und Pyridin. Die „Tetra“-Derivate geben bei solcher Behandlung Methylamin, aber kein Pyridin, und die „Di“-Derivate liefern ganz und gar keine flüchtigen Basen. Dies deutet wohl auf ein verschiedenes Verhältniss des Stickstoffs zu den andern Elementen in den verschiedenen polymeren Reihen.

Dr. Wright hat die aus einigen Codeïn- und Morphinderivaten durch Silbernitrat und Salpetersäure erhaltenen Farbstoffe untersucht und gefunden, dass selbe weder Nitrokörper noch Nitrate sind.

Die meisten der Mutterflüssigkeiten, aus denen die blauen Flocken fortgeschafft worden waren, gaben Methylamin bei Destillation mit Aetzkali; die des Tetra-Codeïn machte aber eine Ausnahme, — sie gab bloss Spuren von Methylamin, wohl aber viel Ammoniak, trotzdem dass die Substanz Methyl enthält.

Dr. Gladstone hat die optischen Eigenschaften der acht Varietäten von Cymol, die von Dr. Wright vor einiger Zeit beschrieben wurden²⁾, bestimmt. Er findet, dass sie alle für A einen Refraktionsindex von 1.48 und eine Spectrumlänge von 0.034 haben. Das mittlere Refraktionsäquivalent ist 75.1. Cymol hat also, selbst wenn aus Substanzen hergeleitet, die nicht in die aromatische Gruppe gehören, stets den, die Glieder dieser Gruppe charakterisirenden, kräftigen Einfluss auf die Lichtstrahlen³⁾. Verfasser schreibt dies dem Umstande zu, dass einige der Kohlenstoffatome nicht mit 2 Atomen Wasserstoff (oder einer entsprechenden Menge eines andern Elementes) verbunden sind.

H. P. Brown theilte einiges über „Gährung unter verändertem Drucke“ mit⁴⁾. Er findet dass unter vermindertem Drucke die alkoholische Gährung verzögert wird, dass in gleichen Zeiträumen weniger

¹⁾ Diese Berichte VI, 269.

²⁾ Diese Berichte VI, 455.

³⁾ Diese Berichte III, 869.

⁴⁾ Diese Berichte V, 484.

Zucker zersetzt wird als unter gewöhnlichem Drucke, und dass das Verhältniss von Kohlensäure zu Alkohol ein viel grösseres ist.

Jemand aus der Versammlung bemerkte, dass Fermentation unter vermehrtem Druck (36 Atmosphären) gleichfalls eine langsamere als unter gewöhnlichem sei.

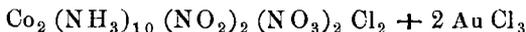
W. H. Perkin hat durch Erhitzen von Alizarin mit Brom in Schwefelkohlenstoff auf 170° einen Bromabkömmling von der Zusammensetzung $C_{14}H_7BrO_4$ erhalten. Er löst sich in Aetzalkalien mit blauvioletter Farbe und die Lösung hat eine dem Spectrum des Alizarins ähnliche Absorption. Mit Eisen-Mordants gebeizte Gewebe erhalten durch Bromalizarin ein dunkleres Violett, und mit Alaun gebeizte ein braunerer Roth, als durch blosses Alizarin.

J. B. Hannay hat in einem arsenhaltigen Eisenkies ein neues Tellurmineral gefunden, das aus Arsen, Tellur und Schwefel in nahezu den, von der Formel $Te_2As_2S_7$ verlangten Verhältnissen besteht. Verfasser benennt es „Arsenotellurit“, und schlägt gleichzeitig eine neue mineralogische Nomenclatur vor.

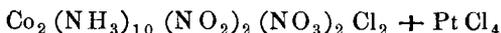
„Ueber einige Abkömmlinge von Koblenztheer-Kressol“ von Armstrong und Field wird demnächst folgen.

237. W. Gibbs aus Amerika, Juni 1873.

Ich habe meine Untersuchungen über die hexatomischen Verbindungen des Kobalts fortgesetzt und bin dabei zu interessanten Resultaten gekommen. In einem früheren Briefe an die Gesellschaft habe ich angegeben dass der von mir der Bequemlichkeit wegen „Flavokobalt“ genannte Rest die Formel $Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_4$ besitzt und zweiatomig ist. Das Chlorid dieses Restes wurde durch die Formel $Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_4Cl_2 + 2OH_2$ ausgedrückt. Ich habe jetzt gefunden, dass dieses Salz in der Wirklichkeit vier Atome Wasserstoff weniger enthält, und dass seine Formel $Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2(NO_3)_2Cl_2$ geschrieben werden muss. Das Salz verliert kein Wasser bei der Temperatur der anfangenden Zersetzung. Es ist dieses auch der Fall bei den entsprechenden Gold- und Platinsalzen, denen respektive die Formel



und



zukommen. Das Chlorid dieser Reihe steht aber in der Mitte zwischen dem Chlorid und dem Nitrat des Xanthokobalts. Es entsteht, wie ich neulich gefunden habe, unter sehr verschiedenen Umständen. Was ich früher für das Nitrat der Reihe gehalten, war unreiner sal-