

festen krystallinischen Körpers, dessen Benzollösung durch Salzsäuregas gefällt wurde, und der die Hofmann'sche Diphenylamin-Reaktion gab. Nicht günstiger war das Resultat als Sulfocarbanilid mit Natriumphenylat erhitzt wurde. Aus 30 Grm. Sulfocarbanilid konnte man nur soviel eines festen schwach basischen Körpers erhalten, dass eben die Salpeter-Salzsäure-Reaktion mit Erfolg angestellt werden konnte. Bei diesen Reactionen bilden sich somit höchstens Spuren von Diphenylamin.

Um die zeitraubende Darstellung der aromatischen Schwefelharnstoffe abzukürzen, lässt Hr. Prof. Weith gleichzeitig mit Schwefelkohlenstoff als H_2S entziehendes Mittel Kaliumhydrat auf eine alkoholische Anilinlösung einwirken. Unter Anwendung von 1 Molekül KOH auf 1 Molekül Basis und überschüssigen Schwefelkohlenstoff kann die Reaction durch einstündiges Erhitzen vollendet werden; die in salzsaures Wasser gegossene alkoholische Lösung hinterlässt nach dem Wegkochen des Weingeistes Schwefelharnstoff, der durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten wird; die Ausbeute ist ebenso günstig wie bei dem bis jetzt gebräuchlichen Verfahren: Anilin lieferte z. B. 80 pCt. Sulfocarbanilid von 144° Schmelzpunkt. — Ausser Sulfocarbanilid wurden nach dieser Methode die Sulfocarb-*toluide* und das Dicarboxylsulfocarbanilid dargestellt.

Zur Ergänzung seiner bereits in diesen Berichten publicirten Mittheilung über Entschwefelung der Sulfoharnstoffe hat Hr. Prof. Weith nachgewiesen, dass auch Sulfocarbnaphthalid beim Erhitzen mit Kupferpulver unter andern ein Nitril und zwar, wie zu erwarten, das α Cyannaphthalin liefert. Das erhaltene Nitril wurde durch Salzsäure von mitgebildetem Naphtylamin befreit und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Die daraus durch Verseifen gewonnene α Naph-tolsäure hatte den richtigen Schmelzpunkt 161° . Die Analyse ihres Calciumsalzes führte zur Formel: $(C_{11} H_7 O_2)_2 Ca + 2 H_2 O$.

262. A. Henninger, aus Paris 15. Juli 1873.

Academie, Sitzung vom 23. Juni.

Hr. M. Berthelot hat die Auflösung des Chlors in Wasser und die Oxydation verschiedener Salze durch Chlor thermisch untersucht und ist dabei zu ganz unerwarteten Resultaten gelangt. Die durch das Calorimeter gefundene Auflösungswärme des Chlors ist nicht constant, sondern variirt von $+ 1.64$ bis $+ 3.77$ Cal.

Hr. Berthelot erklärt diese Thatsache, indem er annimmt, dass das Chlor das Wasser zersetzt und Salzsäure und Sauerstoffverbindungen des Chlors erzeugt. Er hat sich vergewissert, dass die Re-

sultate nicht durch die Existenz einer allotropischen Modification des Chlors bedingt werden, und dass sie nicht der Mitwirkung des Lichtes zuzuschreiben sind.

Aehnliche Unregelmässigkeiten erscheinen bei der Oxydation von Quecksilberchlorür $Hg_2 Cl_2$, Zinnchlorür $SnCl_2$, Eisensulfat $FeSO_4$. So variirt die bei der Reaction von Chlorwasser auf Calomel entwickelte Wärmemenge zwischen $+ 16.3$ und $+ 22.8$ Cal.; bei neutralem Zinnchlorür zwischen $+ 36.5$ und $+ 39.6$ Cal. (für $Cl = 35.5$ Grm.); bei Gegenwart einer gewissen Proportion Salzsäure wird die Wärmetönung constant = $+ 39.2$ Cal.

Eisensulfat verhält sich ähnlich; bei dem neutralen Salze variirt die Wärmetönung zwischen 20.44 und 23.87 Cal.; bei Gegenwart eines Moleküls Schwefelsäure ist sie constant und beträgt $+ 26.65$; endlich bei Gegenwart von $2SO_4 H_2$ erhebt sie sich auf $+ 27.39$ Cal.

Diese thermischen Variationen erklären sich durch die Annahme, dass das Chlor bei den Oxydationen der vorstehenden Salze zum Theil das Wasser zersetzt und Oxyde des Chlors erzeugt, welche nur langsam auf das Salz oxydirend einwirken. Zum (kleinsten) Theil entspringen die Unregelmässigkeiten aus der Reaction der Säuren auf die Salze der mehrsäurigen Basen.

Hr. Berthelot glaubt daher, dass die calorimetrischen Bestimmungen, welche Hr. Thomsen mit Hülfe des Chlors ausgeführt hat, mit Fehlern behaftet sind.

Die HH. Friedel und Silva berichten über die Bildung von Methylalkohol bei der Destillation des ameisensauren Calciums.

Hr. J. Ribau legt seine Arbeit über das Tereben vor; dieser nactive Kohlenwasserstoff $C_{10} H_{16}$ entsteht neben Cymol $C_{10} H_{14}$ und hoch siedenden Kohlenwasserstoffen bei wiederholter Destillation des Terpentins mit kleinen Mengen Schwefelsäure. Ich habe darüber schon berichtet.

Hr. Bouchardat hat einige Mannitderivate genauer untersucht und besonders ihr Rotationsvermögen bestimmt. Das Mannit ist vollständig inactiv. Bei einer 35procentigen Lösung und einer Länge von 400^{mm} konnte keine Drehung beobachtet werden; sollte dennoch ein Rotationsvermögen existiren, so ist es kleiner als $2'$; das Mannit, welches aus seinen Säureverbindungen regenerirt ist, verhält sich ebenso. Für die Mannitderivate wurden folgende Drehungsvermögen gefunden:

Mannit	{	α	+	6.8 ^o
	}	β^1)	+	10.4 ^o
Mannitdichlorhydrin			. .	-	3.7 ^o
Mannitanmonochlorhydrin				+	18.7 ^o

1) Aus Mannitanmonochlorhydrin bereitet.

Mannitanmonobromhydrin	+ 22.0 ⁰
Mannithexanitrin . . .	+ 42.2 ⁰
Mannitannitrin	+ 27.2 ⁰
Mannitandiacetin . . .	+ 22.6 ⁰
Mannitantetracetin . . .	+ 23.0 ⁰
Mannithexanitrin . . .	+ 18.0 ⁰

Academie, Sitzung vom 30 Juni.

Die HH. St. Pierre und Ed. Puchot haben die Brechungscoefficienten einer Reihe isomerer Aether der Fettsäurereihe bestimmt und folgende Zahlen erhalten:

	Siedepunkt.	Dichte bei 0 ⁰ .	Brechungscoefficient.
Butylpropionat	135 ⁰ .7	0.893	1.3937
Propylbutyrat	135 ⁰ .0	0.887	1.3972
Aethylvalerianat	135 ⁰ .5	0.886	1.3981
Butylacetat	116 ⁰ .5	0.905	1.3901
Methylvalerianat	117 ⁰ .0	0.893	1.3981

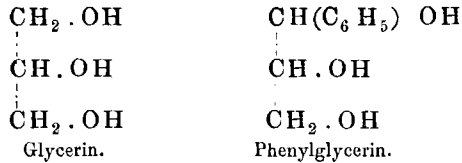
Die Coefficienten der drei ersten Aether sind nahezu gleich, ebenso die der beiden letzten; die Aether mit kleinerem Molekulargewicht (die 2 letzteren) haben einen kleineren Index als die mit grösserem Molekulargewicht (die 3 ersteren).

Hr. R. Joulin hat die Dissociation der Carbonate des Mangans und Silbers studirt. Das erste Salz fängt schon bei 70⁰ an sich zu zersetzen, bis zu 150⁰ nimmt die Spannung der frei gewordenen Kohlensäure zu und erreicht 215^{mm}, um von 150---200⁰ wieder langsam abzunehmen; endlich über 250⁰ scheint die vollkommene Zersetzung anzufangen, denn die Spannung der Kohlensäure nimmt beständig zu und erreicht bei 300⁰ zwei Atmosphären. Lässt man sie erkalten, so findet eine nur sehr geringe Absorption statt; hat man dagegen nur bis 200⁰ erhitzt, so wird die Kohlensäure zum grossen Theile wieder absorhirt.

Das Silbercarbonat ergab viel weniger nette Resultate; ich kann nicht auf alle Einzelheiten der Versuche eingehen.

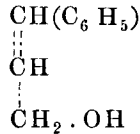
Die HH. Ch. Friedel und R. D. Silva haben vom Aceton ausgehend die vollständige Synthese des Glycerins durchgeführt, indem sie das Aceton in Isopropylalkohol verwandelten, aus diesem mittelst Chlorzink Propylen darstellten und dasselbe mit Chlorjod vereinigten. Aus dem Chlorjodpropylen wurde mittelst Chlor bei Gegenwart von Wasser Chlorpropylen bereitet, dieses durch Chlorjod bei 140⁰ in Trichlorhydrin verwandelt und endlich letzteres bei 180⁰ verseift. Das erhaltene Produkt besass die Eigenschaften des Glycerins.

Hr. E. Grimaux hat den ersten aromatischen dreiatomigen Alkohol dargestellt, den man als Phenylglycerin betrachten kann.



Er hat demselben den Namen Stycerin beigelegt.

Hr. Grimaux geht dabei von dem Styron (Phenylallylalkohol)



aus, verbindet dasselbe direct mit 2 Atomen Brom und erhält so das Dibromid $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}$ oder Stycerindibromhydrin, welches er mit Wasser bei 100° oder besser mit essigsauerm Silber und Wasser verseift. Das Stycerin, welches noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden, bildet eine dicke, gelbliche, in Wasser lösliche Masse.

Hr. Grimaux hat eine Reihe Aether des neuen Alkohols untersucht.

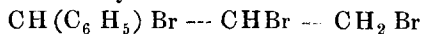
Stycerindibromhydrin $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br} \dots \text{CHBr} \dots \text{CH}_2\text{OH}$ bildet farblose glänzende Blätter oder zu Gruppen vereinigte feine Nadeln, bei 74° schmelzen und sich leicht in Alkohol und Aether lösen.

Stycerinacetodibromhydrin



bildet schöne, schiefe, bei $85\text{--}86^\circ$ schmelzende Prismen. Stycerintribromhydrin $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br} \dots \text{CHBr} \dots \text{CH}_2\text{Br}$ stellt kleine glänzende Nadeln dar, welche bei 124° schmelzen und in Alkohol und Aether schwer löslich sind.

Stycerinchlorodibromhydrin



bildet durchsichtige, perlmutterglänzende, bei $69^\circ.5$ schmelzende Blätter. Das Triacetin scheint nicht zu krystallisiren.

Hr. Loiseau legt der Academie eine Notiz über die Bestimmung des Traubenzuckers mittelst der Fehling'schen Kupferlösung vor. Es hat danach der Gehalt der Lösung an Natron einen bedeutenden Einfluss auf das Resultat, besonders wenn die Bestimmung eine gewisse Zeit erfordert. Nach Hrn. Loiseau fällt sie zu hoch aus, wenn die Flüssigkeit zu reich an Natron ist, da in diesem Falle die entfärbte Lösung sich nach Kurzem wieder blau färbt (Oxydation an der Luft?). Man kann diesem Uebelstande abhelfen, indem man die Lösung hinreichend verdünnt und möglichst rasch operirt.

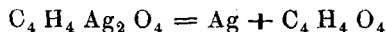
Hr. E. Jaquemin hat beobachtet, dass ein Gemenge von Anilin und Phenol sich durch unterchlorigsaures Natrium sehr intensiv blau

färbt, und dass die erhaltene Farbe durch Säuren in Roth übergeht und durch Ammoniak wieder erzeugt wird. Der Verfasser giebt dem blauen Farbstoff, den er nicht isolirt hat, und über den er keine weitere Angaben macht, den Namen Erythrophensäure.

Hr. P. Jvon bereitet ein krystallisirtes Quecksilberjodür $\text{Hg}_2 \text{I}_2$ indem er in einem geschlossenen Gefässe Quecksilber mit der berechnenden Menge Jod im Sandbade auf 250° erhitzt. Der obere Theil des Gefässes bedeckt sich nach und nach mit schönen rothen Krystallen, welche beim Erkalten eine gelbe Farbe annehmen. Dieselben gehören dem rhombischen Systeme an. Bei 70° fangen sie schon an, roth zu werden und bei 220° sind sie schön granatroth; sie können bei dieser Temperatur unzersetzt sublimirt werden. Höher erhitzt schmelzen sie zu einer schwarzen Flüssigkeit bei 290° und sieden bei 310° . Erhitzt man die Krystalle rasch, so scheidet sich Quecksilber ab unter gleichzeitiger Bildung eines hellgelben Sublimats, welches 58 pCt. Hg, 40 pCt. I und 2 pCt. O enthält und ein Oxyjodid zu sein scheint.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 4. Juli.

Hr. E. Bourgoïn hat die Zersetzung des bernsteinsauren Silbers in der Hitze studirt und dabei Krystalle von Bernsteinsäure (Wöhler war zu demselben Resultat beim Erhitzen des Salzes im Wasserstoffstrome gelangt) und eine gelbliche Flüssigkeit erhalten, welche hauptsächlich Maleinsäure enthält.



In der Retorte bleibt kohlenhaltiges Silber als Rückstand.

Hr. Riban berichtet über das Tereben und die HH. Friedel und Silva über die vollständige Synthese des Glycerins (siehe oben).

Die HH. Ch. Froté und D. Tommasi haben durch Einwirkung von Chlorbenzyl auf Naphtylamin bei Gegenwart einer geringen Menge Zinkstaub, Benzylnaphtylamin ($\text{C}_{10} \text{H}_7$) ($\text{C}_7 \text{H}_7$) NH (vielleicht auch $\text{C}_{10} \text{H}_6$ ($\text{C}_7 \text{H}_7$) NH_2 [?]) dargestellt. Dasselbe bildet eine braune, unkrystallisirbare, in Alkohol und Aether lösliche Masse, die bei 66 — 67° schmilzt. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in ein gelbes Nitroprodukt.

Hr. Schützenberger theilt der Gesellschaft die Abänderungen, welche er an seinem Verfahren der Sauerstoffbestimmung angebracht hat, mit. Ich habe darüber schon in einer meiner letzten Correspondenzen berichtet.

Academie, Sitzung vom 7. Juli.

Hr. Berthelot giebt in einer umfangreichen Abhandlung Bestimmungen der Auflösungs- und Bildungswärmen einer sehr bedeutenden Anzahl von Salzen aus den Gruppen der Formiate, Acetate, Benzoate,

Picrate, Nitrate, Chloride, Bromide, Jodide, Cyanide, Sulfate, Oxalate, Carbonate, Tartrate, und berechnet die Bildungswärmen der Salze im festen Zustande, um eine grössere Einheit bei den Vergleichen herbeizuführen. Er leitet hieraus interessante Schlüsse ab, welche leider keinen Auszug erlauben.

Die HH. Friedel und Silva berichten über die bei der Oxydation des Pinacolins entstehende Säure, die Pivalinsäure (siehe letzten Bericht) und Hr. Bourgoïn über die Ueberführung der Bernstein-säure in Maseïnsäure (siehe oben).

Die HH. Champion und Tellet vergleichen die Zersetzung der explosiven Körper mit der Krystallisation der übersättigten Lösungen und führen mehrere Versuche an, welche berechtigen, diese Parallele zu ziehen.

263. R. Gerstl, aus London den 12. Juli.

Dem jüngsten Hefte der „*Proceedings of the Royal Society*“ entnehme ich die folgenden Notizen:

„Ueber die Condensation einer Mischung von Luft und Dampf auf kalten Flächen,“ von O. Reynolds. Eine Reihe von Versuchen wurde angestellt, um zu erfahren, in wie fern die Gegenwart einer kleinen Menge Luft die Fähigkeit einer kalten Oberfläche, Dampf zu condensiren, beeinflusst. Die Experimente — deren nähere Beschreibung zu lang für die Wiedergabe hier ist — wurden von Hrn. Pasley in Manchester ausgeführt und lassen sich in den folgenden Punkten resumiren:

1. Die Gegenwart einer kleinen Menge Luft in Wasserdampf verzögert die Verdichtung desselben auf einer kalten Fläche sehr bedeutend; in der That scheint die Condensationsfähigkeit reinen Dampfes bloß von der Wärmeleitungsfähigkeit der condensirenden Oberfläche abzuhängen.

2. In Folge dieser Wirkung der Luft nimmt die Grösse des Flächen-Condensators einer Dampfmaschine mit der Menge der dem Dampf beigemengten Luft zu.

3. Durch das Vermengen von Luft mit Dampf, bevor dieser zur Benutzung kommt, kann die Condensation vermindert und dadurch die Wirksamkeit einer Maschine vermehrt werden.

4. Man erhält die nahezu grösstmögliche Wirkung, wenn der Druck der Luft $\frac{1}{10}$ von dem des Dampfes beträgt, oder, wenn etwa 2 Cubikfuss Luft (auf gewöhnlichen Atmosphärendruck und 15° C. berechnet) in 1 Pfund Dampf zugegen ist.

Verfasser bemerkt zum Schlusse, dass die Verminderung der Condensationsfähigkeit eines Dampfes, dem Luft zugemischt worden ist, bereits von Dr. Siemens in richtiger Weise erklärt wurde.