

Aether, leichter in Essigsäure und Benzol. Aus letzteren Lösungen scheidet sich ein gelbes Pulver ab, das aus mikroskopischen Prismen besteht. Bei 150° sublimirt er, ohne zu schmelzen, in goldglänzenden Nadeln. In Alkalien löst er sich leicht mit blutrother Färbung. Bei Zusatz von Säuren scheidet sich aus dieser Lösung die ursprüngliche Verbindung ab.

Petersburg, den 15./27. Mai 1874.

220. A. Henninger, aus Paris, 22. Mai 1874.

Die Sitzung der Akademie vom 27. April bot ausser zwei thermochemischen Abhandlungen von Hrn Berthelot Nichts dar, was für die Chemie von Interesse wäre. In der ersten Arbeit zeigte dieser Chemiker, wie man mit Hülfe der thermochemischen Constanten die Minimal-Temperatur, welche mit einer bestimmten Kältemischung erzielbar ist, theoretisch berechnen kann. Er zeigt ferner, welchen Einfluss die Anfangstemperatur der zu vermischenden Substanzen auf die Temperaturerniedrigung unter den Initialwerth ausübt. Die so theoretisch berechneten Werthe liegen natürlich weit unter den practisch bekannten; denn durch Leitung und Strahlung wird der Mischung beständig Wärme zugeführt und andererseits ist dieselbe nicht so vollkommen, als dass nicht Theile des einen oder des anderen Körpers in ungeschmolzenem Zustande zurückblieben.

In der zweiten Abhandlung giebt Hr. Berthelot die Resultate seiner Versuche über die thermischen Constanten der Schwefelverbindungen, aus denen hervorgeht, dass die Oxyde der schweren und edlen Metalle bei ihrer Reaction auf Schwefelwasserstoff bedeutend mehr Wärme entwickeln, als die Alkalien oder Erdalkalien. Aus den erhaltenen Zahlenresultaten zieht Hr. Berthelot nun interessante Schlüsse über die Reactionen der Sulfide der Alkalimetalle auf Metallsalze, der Säuren auf die verschiedenen Sulfide u. s. w. und zeigt, dass diese Folgerungen mit den bekannten Erfahrungen übereinstimmen. Die vorliegende Abhandlung gestattet leider keinen kurzen Auszug.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 1. Mai.

Aus der letzten Sitzung habe ich zuerst eine Arbeit des Hrn. Perret über die Bestimmung des Chinins in Chinarinde nachzuholen; dieselbe beruht darauf, dass kieselsaures Natron (Wasserglas) die Alkaloide auszieht, ohne sie zu verändern. Man erhitzt 10 Grm. Rinde in Pulverform mit 50 Grm. 90grädigem Alkohol, dem man 5 Grm. stark alkalischen kieselsauren Natrons (40° Baumé) zugesetzt hat, filtrirt nach 10 Minuten und wiederholt dieselbe Operation noch zwei

Mal, zuerst mit 30 Grm. Alkohol und 2.5 Grm. Wasserglas und endlich mit 20 Grm. Alkohol. Die vereinigten Filtrate werden bis zur Consistenz des Honigs eingedampft und der Rückstand zuerst mit 30 Gr., darauf mit 20 Grm. und endlich mit 10 Grm. Aether behandelt, die ätherische Lösung abgedampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das gebildete Chininsulfat kann als solches, oder durch Ammoniumoxalat als oxalsaures Salz niedergeschlagen und gewogen werden. Das Chininsalz enthält nur Spuren Chinidin und Cinchonin.

Hr. Gr imaux theilt der Gesellschaft eine Reihe von Versuchen mit, aus denen hervorgeht, dass das Bromoxaform (aus citronensauren Alkalisalzen und Brom von Cahours erhalten), der von Cloëz aus essigsaurem Methyläther und Brom bereitete krystallisirte Körper, und das fünffach gebromte Aceton $\text{CHBr}^2 - \text{CO} - \text{CBr}^3$ ein und dieselbe Substanz sind. Er hat das Fünffachbromaceton direct mit dem Bromoxaform verglichen und nicht nur übereinstimmende Zusammensetzung und Krystallform, sondern auch genau dieselben Eigenschaften und Reactionen gefunden. Dagegen ist es ihm nicht gelungen, den Körper von Cloëz aus reinem Methylacetat zu bereiten. Reines Methylacetat wird in der Kälte gar nicht von Brom angegriffen und selbst nach 3 Wochen hatten sich kaum geringe Mengen Bromwasserstoff gebildet. Nur aus unreinem, acetonhaltigem Methylacetat, welches aus käuflich reinem Methylalkohol bereitet war, ist es ihm gelungen, den Körper von Cloëz zu bereiten; auf solches Acetat wirkt in der That Brom schon in der Kälte.

Hr. A. Wurtz zeigt der Gesellschaft an, dass der Aldol mit der Zeit eine merkwürdige Veränderung erleidet. Frisch destillirt bildet er eine sehr bewegliche Flüssigkeit, die sich beim Stehenlassen stark erwärmt und nach und nach, sowie sie Wärme abgibt, dickflüssig wird, und zwar in der Art, dass man sie am folgenden Tage kaum noch ausgiessen kann. Dieser Aldol fängt nun nach einiger Zeit an, schöne farblose Krystalle abzusetzen, die langsam wachsen und nach mehreren Monaten hat er sich ganz vollständig in eine weisse feste Masse verwandelt. Der krystallisirte Körper scheint eine polymere Modification des Aldols zu sein, vielleicht das Paraldehyd desselben. Es löst sich in der That schwieriger in Wasser und Aether, als der Aldol und krystallisirt zum grössten Theile wieder beim Verdampfen der Lösungen; ein Theil ist jedoch wieder syrupartig geworden. Versucht man ihn im luftleeren Raume zu destilliren, so geht er bei derselben Temperatur (gegen 95^0) wie der Aldol über und hat sich wieder in gewöhnlichen Aldol umgewandelt.

Academie, Sitzung vom 4. Mai.

Hr. Berthelot giebt die Fortsetzung seiner Untersuchungen über

die Sulfide; er zeigt heute, wie sich die Ausfällung der Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalze durch Schwefelwasserstoff und die umgekehrte Zerlegung der Sulfide dieser Metalle durch concentrirte Salzsäure durch die thermischen Constanten erklären lassen.

Die Fällung von Schwefelzink in neutralen Zinklösungen und von Mangansulfid in essigsauerm Mangan durch Schwefelwasserstoff, Fällungen, welche bekanntlich durch Zusatz von etwas freier Säure verhindert werden, sind merkwürdigerweise von einer Wärmeabsorption begleitet. Hr. Berthelot erklärt diese Thatsache, welche eine Ausnahme zu bilden scheint, indem er annimmt, dass die Zinksalze und das Manganacetat durch Wasser theilweise zerlegt werden unter Bildung basischer Salze, und dass es letztere sind, welche durch den Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Hr. P. A. Favre hat die Wärmetönungen, welche die Fixation des elektrolytischen Wasserstoffs durch Platinschwarz und des gewöhnlichen gasförmigen Wasserstoffs durch Palladium begleiten, bestimmt. Die Abhandlung enthält eine grosse Menge Zahlenresultate.

Hr. Favre schliesst aus ihr, sowie aus einer früheren Arbeit über die Absorption des Wasserstoffs durch Platinschwarz, dass die Absorption des Gases durch Platinschwarz oder Palladium zwei ganz verschiedene Erscheinungen sind; in dem ersteren Falle ist der condensirte Wasserstoff nicht chemisch verändert worden, während in dem letzteren Falle der Wasserstoff eine allotropische Modification erlitten hat, welche Hr. Favre mit der Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon und des Phosphors in rothen Phosphor vergleicht.

Hr. F. Jean theilt folgendes Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphaten etc. mit. Die Substanz wird in Salpetersäure gelöst, nach Verdünnen filtrirt, mit Ammoniak übersättigt und Citronensäure bis zur völligen Lösung des entstandenen Niederschlages zugefügt. Man setzt sodann Uranacetat hinzu, erhitzt zum Sieden, filtrirt, wäscht mit kochendem Wasser aus und glüht nach dem Trocknen. Das so erhaltene Uranphosphat enthält 20.04 pCt. Phosphorsäure. In der filtrirten Flüssigkeit soll nach Hrn. Jean mit Molybdänsäure keine Spur Phosphorsäure nachzuweisen sein.

In der Academie, Sitzung vom 11. Mai

kam ausser einer Abhandlung der HH. F. Tiemann und W. Haarmann über das Coniferin und seine Umwandlung in das aromatische Princip der Vanille (Vanillin) nichts Chemisches vor.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 15. Mai.

Hr. Personne hat das Studium des Chloralids von Städeler wieder aufgenommen und macht heute einige kurze Angaben über diesen Körper. Derselbe siedet bei 275° und nicht bei 200° und schmilzt

bei niedrigerer Temperatur als man angegeben. Seine Zusammensetzung stimmt ziemlich gut mit der Formel Städeler's überein, doch glaubt Hr. Personne, dass dieselbe nicht die wirkliche Molekulargrösse ausdrückt. Mit Kali behandelt, giebt es einen grossen Theil seines Chlors in der Form von Chlorkalium ab, und es bildet sich nur sehr wenig Chloroform.

Hr. Favre legt der Gesellschaft seine Arbeit über die Absorptionswärme von Wasserstoff durch Palladium und Platinschwarz vor und reclamirt sodann die Priorität für eine Arbeit des Hrn. Thomsen (diese Berichte VI, S. 1330) über den Einfluss der Temperatur auf die chemische Wärmetönung; vor fast Jahresfrist hatte Hr. Favre ähnliche Versuche veröffentlicht.

Hr. Salet beschreibt eine Abänderung der Gaspipette von Doyère, welche die Manipulationen mit derselben sehr erleichtert; statt das Gas in die Pipette durch Aussaugen zu bringen oder durch Einblasen zu verdrängen, erzielt er die nöthigen Druckveränderungen mittelst einer mit Quecksilber gefüllten Kugel, die mit der Pipette durch einen starken Kautschukschlauch in Verbindung steht, und die man höher oder niedriger stellen kann. Der Kautschukschlauch trägt einen Quetschhahn mit Schraube, der den Zufluss oder den Ausfluss des Quecksilbers aus der Kugel regelt.

Hr. Grimaux, veranlasst durch eine gleichzeitig veröffentlichte Arbeit von Hrn. Steiner (diese Berichte VII, No. 7, S. 504), hat seine Versuche über die Einwirkung von Brom auf Methylacetat von Neuem wiederholt und ist genau zu denselben Resultaten wie früher gekommen. Brom übt in der Kälte keine Einwirkung auf den reinen Aether aus; beim Erhitzen auf 170° , wie es Hr. Steiner gethan, bilden sich nicht die von diesem Chemiker beschriebenen Körper, sondern nur Brommethyl und Bromessigsäuren. Hr. Steiner hat jedenfalls mit acetonhaltigem Methylacetat gearbeitet, und diese Annahme wird dadurch bestärkt, dass er die Mischung von Brom mit dem Aether unter guter Abkühlung gemacht, während Brom sich ganz ohne Vorichtsmaassregeln mit Methylacetat mischen lässt, Aceton dagegen heftig davon angegriffen wird.

Es bleibt jedoch ein letzter Punkt aufzuklären, nämlich die analytischen Resultate des Körpers des Hrn. Steiner, der jedenfalls Fünffachbromacetone war. Hr. Grimaux hat seine Producte durch Behandeln mit Schwefelsäure gereinigt und für den Bromgehalt, der allein hinreichend bei fünffach gebromtem Aceton und fünffach gebromtem Methyläther differirt, genau für die Formel $C^3 H Br^5 O$ stimmende Zahlen erhalten.