

als zur Zeit, als Pelletier und Winkler über den Gegenstand schrieben, — die Importation solcher Rinden hätte wegen der Quierin-Armuth derselben aufgehört. Verfasser hat neuerdings eine solche Aricin enthaltende Rinde (aus einer ältern Sammlung entnommen) untersucht und in selber eine, von den übrigen Cinchona-Alkaloïden verschiedene Substanz gefunden. Sie dreht den gelben Strahl 63° nach links.

Aus der *Royal Society* sind zwei Mittheilungen chemischen Inhalts, von G. F. Rodwell wiederzugeben. Die erste ist über den Ausdehnungscoëfficienten hochsiedender Paraffine. Unter allen hochsiedenden Substanzen besitzen die Paraffine die grösste Expansionsfähigkeit, — sie nehmen beim Siedepunkte anderthalbmal so viel Raum ein wie bei gewöhnlicher Temperatur. Verfasser zeigte Tabellen vor, auf denen die Ausdehnungscurven von Paraffin, Quecksilber, Jodsilber und Tribromphosphor verzeichnet waren.

Die andere Mittheilung war über Jodsilber. Verfasser nimmt an, dass Jodsilber in drei allotropischen Modificationen existire, nämlich: (1) als plastische, zähe, röthliche, transparente, amorphe Masse zwischen 116° C. und seinem Schmelzpunkte; (2) als brüchige, grünlich-graue, undurchsichtige, krystallinische Masse unterhalb 116° C.; (3) geschmolzen und in kaltes Wasser gegossen, als amorphe, brüchige, gelbe, undurchsichtige Masse. Er giebt ferner an, dass das Jodsilber seine höchste Dichte bei ungefähr 116° erreicht, im Augenblicke, wo es vom amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht.

515. A. Henninger, aus Paris, 29. December 1874.

Akademie, Sitzung vom 14. December.

Pellet hatte angegeben, dass Wasserstoff auf neutrales oder schwach saures Silbernitrat ohne Einwirkung ist, während dieses Gas alkalischen Silbersalpeter reducirt (diese Berichte VII, 656).

Hr. N. Békétoff hat nun mit grosser Sorgfalt neue Versuche über diesen Gegenstand gemacht, deren Resultat den Angaben von Pellet widerspricht und die früheren Versuche von Roussel bestätigt. Hr. Békétoff hat reines Wasserstoffgas in zugescholzenen Röhren auf eine Lösung von reinem Silbernitrat, welches er aus schwach saurer Lösung umkrystallisirt und gelinde getrocknet hatte, einwirken lassen. Die Röhren waren mit Papier umwickelt und wurden an einem dunkeln Orte in horizontaler Lage sich selbst überlassen. Das angewendete Wasserstoffvolumen war gemessen und nach 4 Monaten wurde der nicht absorbirte Theil bestimmt; andererseits wurde das ausgefällte Silber gewogen.

		Silber	
		Ausgefällt.	aus dem Volumen H berechnet.
1)	0.5 procentige Silbernitratlösung.		
	Angewendetes Volumen H 41.6 C C.		
	Verschwundenes Volumen H 4.9 C C.	0.0465	0.047
2)	1 procentige Lösung.		
	Angewendetes Volumen H 13.9 C C.		
	Verschwundenes Volumen H 9.1 C C.	0.0855	0.087
3)	1.5 procentige Lösung.		
	Angewendetes Volumen H 4.7 C C.		
	Verschwundenes Volumen H 3.7 C C.	0.0342	0.0357

Diese Versuche beweisen, dass Wasserstoff Silber aus Silbernitrat direct ausfällt, und dies Atom für Atom.

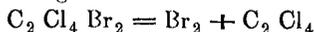
Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 18. December.

Hr. E. Bourgoïn hat die Einwirkung des Chlors auf Acetylenperbromid $C_2 H_2 Br_4$ studirt. Unter dem Einflusse des Sonnenlichtes ist die Reaction energisch und das Perbromid, welches man in mit Chlor gefüllte Flaschen geschüttet, verwandelt sich nach einigen Stunden in eine röthliche Krystallmasse. Bei gewöhnlichem Tageslichte verläuft die Reaction bedeutend langsamer; man bringt das Acetylenperbromid in mit Chlor gefüllte Flaschen und lässt unter täglichem Umschütteln während einer Woche stehen. Nach dieser Zeit entfärbt man das Ocl mit verdünnter Kalilauge, bringt es von Neuem in mit Chlor gefüllte Flaschen und wiederholt dieselben Operationen noch ungefähr 5 Mal. Selbst nach dieser Zeit ist das Produkt noch immer flüssig, es erstarrt aber in einer Kältemischung und man hat die Masse nur auszupressen und aus heissem Alkohol umzukrystallisiren, um farblose, rhombische Prismen von der Formel $C_2 Cl_4 Br_2$ zu erhalten.



Der Körper $C_2 Cl_4 Br_2$ fängt schon bei 100^0 zu sublimiren an und schmilzt noch nicht bei 200^0 , er scheint mit dem Bromid des vierfach gechlorten Aethylens von Malaguti identisch zu sein.

In zugeschmolzenem Rohre auf 185^0 erhitzt, entwickelt er im Anfange langsam Chlorgas, welches sodann auf den Röhreninhalt einwirkt und Brom in Freiheit setzt; die Masse wird flüssig und besteht zuletzt aus einem Gemenge von Brom und Perchloräthylen



Hr. Maumené zeigt der Gesellschaft einen Apparat vor, den er zum Messen der in einer Reaction entwickelten Gasmenge construirt hat; er wendet ihn hauptsächlich zur industriellen Analyse von Kalksteinen, gebranntem Kalk, Knochenkohle, Pottasche, Soda etc. an.

Da derselbe sehr einfach ist und bei hinreichender Genauigkeit sehr rasche Bestimmungen ermöglicht, so wird er in der Industrie manche Dienste leisten können.

Im Wesentlichen besteht der Apparat aus einer Blase aus dünnem Kautschuk, welche an eine Röhre luftdicht befestigt und in einen Cylinder aus Messingblech eingeschlossen ist, und zwar in der Weise, dass die Röhre der Blase durch eine der Löcher eines doppelt durchbohrten Kautschukstopfens hindurchgeht, welcher die einzige an der Basis gelegene Oeffnung des Cylinders verschliesst. Das zweite Loch des Stopfens trägt eine kurze Kupferröhre, zum Abflusse des Wassers dienend, womit man den Cylinder vor dem Versuche ganz anfüllt. In diesem Zustande ist die Blase zusammengeschrumpft und nimmt den möglichst kleinen Raum ein. Verbindet man sie nun mit einem Entwicklungsgefäß, welches eine abgewogene Menge des zu untersuchenden Stoffes, etwas Wasser und in einer Röhre die passende Säure enthält, und bringt man durch Neigen des Gefäßes beide Körper in Berührung, so wird das entbundene Gas in die Blase gelangen, dieselbe aufblasen und so Wasser verdrängen, welches man in einem eingetheilten Cylinder auffängt. Die abgeflossene Wassermenge, welche sich bei dem Apparate des Hrn. Maumené auf 2 Liter belaufen kann, repräsentirt die entwickelte Gasmenge.

Hr. A. Terreil beschreibt folgendes Verfahren zur Reindarstellung von Nickelsalzen aus käuflichem Nickel. Man löst das Metall in Königswasser (7—8 Volumen), dampft ein, nimmt mit Wasser auf und fällt in der warmen Lösung das Kupfer und Arsenik durch Eisen (eiserne Nägel). Die Flüssigkeit wird mit Chlor oder Salpetersäure behandelt, um das Eisen in Oxydsalz zu verwandeln, mit Schwefelsäure versetzt und abgedampft, bis Salzsäure und Salpetersäure ausgetrieben sind.

Die Masse wird alsdann mit Wasser aufgenommen und das Eisen durch Baryumcarbonat niedergeschlagen; die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit liefert beim Eindampfen Krystalle von reinem Nickelsulfat.

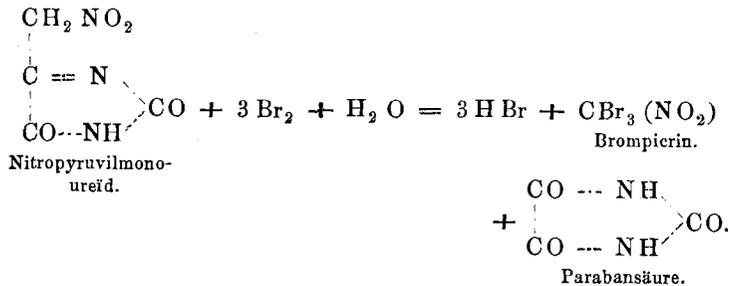
Hr. Magnier hat die in dem Harne und in der Milch enthaltene Eisenmenge bestimmt. Für den Harn variirt sie bei einem gesunden Manne von mittlerem Gewichte zwischen 0.003 und 0.011 Grm. per Liter (Mittel von 14 Versuchen 0.007).

Das Eisen scheint im Harne in Verbindung mit den Extractivstoffen zu existiren; Ammoniak füllt die Phosphate des Harnes aus und reisst nur Spuren von Eisen mit nieder; der Niederschlag, den Bleiacetat im Urine hervorbringt, enthält dagegen fast die Gesamtmenge des Eisens.

Bei dem Gerinnen der Milch bleibt nur etwa $\frac{1}{3}$ des Eisens der

Milch in den Molken, und die anderen $\frac{4}{5}$ werden mit dem Casein ausgefällt.

Hr. E. Grimaux zeigt heute, dass das Pyruvil als letztes Oxydationsprodukt, wie die Harnsäure, Parabansäure liefert; er hat diesen interessanten Uebergang auf indirectem Wege realisirt. Unter dem Einflusse von Salpetersäure verwandelt sich das Pyruvil in das schon beschriebene Nitroprodukt, $C_4 H_3 (NO_2) N_2 O_2$ (Nitropyruvilmono-ureid), welches man der Dilitursäure (Nitromalonylharnstoff) $C_4 H_3 (NO_2) N_2 O_3$ an die Seite setzen kann. Destillirt man nun dieses Nitroprodukt mit 2—3 Theilen Brom und 25—30 Theilen Wasser, so zerfällt es in Bromopicrin $CBr_3 (NO_2)$ und Parabansäure



Dilitursäure liefert auf ähnliche Weise Chlorpicrin, wenn man sie mit Chlorkalk behandelt. (Baeyer.)

Hr. Grimaux, diesen Gegenstand verlassend, bemerkt zu der Notiz von Hrn. H. Schiff über Laurostearin (Diese Berichte VII, 781.), welche ihm erst vor Kurzen zu Gesichte gekommen ist, dass er schon vor Jahren in einem Artikel des „*Dictionnaire de Chimie de Wurtz*“ B. I, p. 1583 gezeigt habe, dass die Analysen des Laurostearins ganz gut zu der Formel eines Trilaurylglycerins passen und er daher die ältere Formel $C_{27} H_{50} O_4$ verworfen und die Formel $C_{39} H_{74} O_6$ angenommen habe.

Ebenso hat er auch die Formel des Myristin's, welche Playfair gegeben, corrigirt und dargethan, dass die analytischen Resultate dieses Chemikers zu der Formel eines Trimyritylglycerins $C_{45} H_{86} O_6$ führen.

Hr. Ch. Girard zeigt an, dass Methylnitrat seine Explosionsfähigkeit verliert, wenn man es mit 2 Volumen Methylalkohol mischt.

Hr. Riban giebt die Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Isomerie der Chlorhydrate $C_{10} H_{16}, HCl$. Erhitzt man den salzsauren Aether des Borneols, welches die vorstehende Formel besitzt, mit alkoholischem Kali auf 180° , so verwandelt er sich in einen krystallisirten Kohlenwasserstoff $C_{10} H_{16}$, das Camphen. Wasser in genügender Menge angewendet vollbringt dieselbe Zerlegung bei 100°

Diese Versuche realisiren die Umwandlung des Camphers $C_{10}H_{16}O$ in einen krystallisirten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$. Hr. Riban hat in der That das Borneol durch Hydrogenation des Camphers bereitet und letzteres sodann in seinen salzsauren Aether übergeführt. Das Camphen aus Borneol kann man vorläufig als Borneo-camphen bezeichnen, bis seine Identität oder Isomerie mit den bekannten Camphenen ermittelt ist.

Hr. Cazeneuve hat aus dem Sandelholz einen neuen, krystallisirten Stoff isolirt, welcher von dem Santal von Weidel verschieden ist. Er verfährt auf folgende Weise: das rothe, zerkleinerte Sandelholz wird mit dem vierten Theile seines Gewichtes gelöschtem Kalk und etwas Wasser gemischt, auf dem Wasserbade eingetrocknet und mit alkoholhaltigem Aether ausgezogen. Der Aether löst den neuen Körper, das Pterocarpin, auf und lässt ihn nach Verdunsten in krystallinischer Form zurück; man reinigt ihn durch Krystallisation aus siedendem Alkohol. Das Pterocarpin bildet seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind, dagegen sich in Aether und besonders in Chloroform leichter lösen. Es ist der Formel $C_{12}H_{10}O_3$ entsprechend zusammengesetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe; Salpetersäure mit smaragdgrüner Färbung. Das Pterocarpin scheint ein Glucosid zu sein und durch Kochen mit verdünnten Säuren sich in Zucker und in einen anderen Körper zu spalten.

Akademie, Sitzung vom 21. December.

Hr. Berthelot veröffentlicht eine Abhandlung über die behutsame Oxydation der Kohlenwasserstoffe; er wendet hierzu eine Lösung reiner Chromsäure an, und nicht ein Gemenge von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure, welches Oxydationsgemisch immer mit Ueberschuss von Schwefelsäure gebraucht wird und viel energischer einwirkt, folglich weniger schlüssige Reactionen erzeugt.

In Wasser gelöstes Pentan C_5H_{12} (1 Cub.-Cent. in 2 Liter Wasser) liefert, wenn man es mit Chromsäure behandelt, bedeutende Mengen Valeriansäure. In Wasser gelöstes reines Amylen (1.5 Cub.-Cent. in 1 Liter Wasser) wurde mit einer Lösung von Chromsäure und etwas Kaliumdichromat versetzt (1 Liter Amylenlösung und $\frac{1}{2}$ Liter Wasser, enthaltend 5 Grm. Chromsäure) und das Gemisch während 5 Monaten an einem dunklen Orte sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit enthält alsdann Kohlensäure, fette Säuren und neutrale flüchtige Produkte (Acetone?), welche Hr. Berthelot, der grossen Wassermenge wegen nicht hat isoliren können. Die Fettsäuren bestanden aus einem Gemenge von viel Valeriansäure (circa 50 pCt.), Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und geringen Mengen Ameisensäure. Die Bildung der niederen Fettsäuren erklärt sich einfach durch

eine Zergliederung der einzelnen Gruppen des Amylens durch den Eintritt von Sauerstoff; was die Bildung der Valeriansäure anbetrifft, welche derjenigen der Essigsäure durch directe Oxydation des Aethylens, oder der Propionsäure aus Propylen ganz ähnlich ist, so schliesst Hr. Berthelot hieraus auf die „Unrichtigkeit“ (incorrection) der neueren Theorien und er glaubt, dass die Discussion dieser Oxydationsprocesse der Kohlenwasserstoffe die „Anmaassung“ (prétention), durch Formeln die Bindungen und relativen Plätze aller Atome auszudrücken, in Zweifel stellen könne.

Das Aethylen



z. B. liefert durch Oxydation, nach früheren Versuchen von Hrn. Berthelot, zunächst Aldehyd und sodann Essigsäure



Es müsste daher bei der Oxydation im Moleküle eine Wanderung eines Atoms Wasserstoff stattfinden, um aus dem Reste CH_2 des Aethylens die Gruppe CH_3 des Aldehyds zu bilden ¹⁾. Nach Meinung des Hrn. Berthelot gehen die Vertheidiger der neueren Ideen also zu weit, wenn sie bis im Inneren des Moleküls jedes Atom Wasserstoff als mit einem speciellen Atome Kohlenstoff verbunden annehmen.

Hr. Lecoq de Boisbaudran bringt einen neuen Beweis für die reciproke Umwandlung der beiden Chromalaune (des violetten und grünen) in Lösungen, indem er zeigt, dass beim Stehenlassen einer frischen Lösung von violetterm Chromalaun Dilatation eintritt, während unter gleichen Umständen die Lösung des grünen Alauns Contraction erleidet; ferner dass die Umwandlung des grünen Salzes in das violette um so rascher von Statten geht, je kürzere Zeit nach dem Erkalten der Lösung verflossen ist; das Phänomen wird alsdann bedeutend langsamer und selbst nach Jahren scheint das Gleichgewicht zwischen den beiden Modificationen, welche in der Flüssigkeit existiren, noch nicht erreicht zu sein. Das Resultat dieser Versuche widerspricht vollständig den Angaben von Gernez.

Hr. E. Jacquemin beschreibt mehrere Verfahren, um bei toxykologischen Analysen Cyankalium neben gelbem Blutlaugensalz nachweisen zu können.

¹⁾ Könnte man nicht vielleicht annehmen, dass im Momente der Oxydation das Aethylen als ungesättigter Körper zuerst Wasser aufnimmt, und dass es der so entstandene Alkohol ist, welcher sich sodann oxydirt unter Bildung von Aldehyd und Essigsäure?

Das erste gründet sich darauf, dass Cyankalium beim Kochen mit Natriumhyposulfit in Rhodankalium umgewandelt wird, welches durch Eisenchlorid leicht nachzuweisen ist.

Das zweite auf der Verwandlung der Picrinsäure durch Cyankalium in Isopurpursäure, welche man an der Farbe und der Eigenschaft Wolle granat-braun zu färben erkennen kann. Blutlaugensalz liefert unter gleichen Umständen keine Isopurpursäure, dagegen könnte Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium zu Verwechslungen führen, da es Picrinsäure zu Picraminsäure reducirt.

Endlich ein drittes Verfahren beruht auf der Zersetzbarkeit des Cyankaliums durch Kohlensäure, während Blutlaugensalz ganz unverändert bleibt. Die in Freiheit gesetzte Blausäure kann direct in Wasser condensirt und der nicht verdichtete Theil mit Silbernitrat zurückgehalten werden.

Die HH. Maumené, Grimaux, Bourgoïn und Terreil legen Arbeiten vor, die ich oben schon erwähnt habe.

516. Titel-Uebersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Archiv der Pharmacie.

(November.)

- Homeyer, I. Ueber die Blätter von *Eucalyptus globulus* und deren ätherisches Oel. S. 385.
 Vulpius, G. Ueber Anpflanzungen von *Eucalyptus globulus*. S. 406.
 Krause, G. Beitrag zur Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid. S. 407.
 Vulpius, G. Ueber Platinreduction. S. 417.
 Vibrans, O. Zur Bestimmung der Kohlensäure. S. 419.
 Calmberg, K. Nachweisung des Atropin's. S. 422.
 Vulpius, G. Ueber eine Anwendung des Broms in der Analyse. S. 422.
 Krause, G. Ueber ein neues Mineral von Stassfurt. S. 423.
 Lösecke, A. v. Ozonbeobachtungen. S. 427.
 Shuttleworth, E. B. Ueber die Fähigkeit des Glycerins, die Wirkung der Adstringentia zu mildern. S. 432.
 Musculus. Ueber ein Reagenspapier auf Harnstoff. S. 435.
 Hirschberg, A. Giftiges Vanille-Eis. S. 437.
 Der Marquart'sche Vegetabilische Haarbalsam. S. 440.
 Raland. Wirkung des Wassers auf das Blei. S. 441.

II. Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften.

(Jahrg. 1874; Mai.)

- Weubel. Ueber das Chinchonin. S. 739.
 v. Lang. Ueber Glycerinkristalle. S. 814.
 Weselsky. Ueber die Darstellung von Jodsubstitutionsprodukten nach der Methode mit Jod und Quecksilberoxyd. S. 832.

III. Bulletin de la Société chimique de Paris.

(No. 12.)

- Berthelot. Etude thermique des phénomènes de la dissolution, réaction de l'eau sur l'acide azotique. p. 530.