

dukt sei nicht Dichlorazophenol, sondern Chlorchinonimid, weil es durch Salzsäure glatt in Dichloramidophenol übergeführt werde (diese Berichte XI, 1980) näher zu begründen. Zunächst wurde Parazophenetol mit conc. Salzsäure längere Zeit bei 150° digerirt und daraus Paramidochlorphenol erhalten, so dass demnach auch Azokörper durch Salzsäure in gechlorte Amidoverbindungen übergeführt werden können. Parazophenol liefert bei gleicher Behandlung Benzidin, Anilin und Parachloranilin. Dagegen liefert Paramidophenetol mit Chlorkalk nicht das Azophenetol, sondern dasselbe Produkt, wie Paramidophenol, so dass die Ansicht von R. Hirsch dadurch an Wahrscheinlichkeit gewinnt, denn zur Bildung des Chinonimids muss zunächst die Aethylgruppe aus dem Amidophenetol eliminiert werden.

Hr. G. Fischer „über einen neuen Farbstoff aus Orthoamidophenol“ hat gefunden, dass bei der Oxydation des Orthoamidophenols (am besten eignet sich rothes Blutlaugensalz) ein rother Farbstoff entsteht, der durch Sublimation gereinigt wird. Er bildet granatrothe Nadeln, sublimirt ohne zu schmelzen bei 241° , ist kaum in Wasser, schwer in Weingeist, Aether etc. mit grüner Fluorescenz löslich, besitzt schwach basische Eigenschaften und löst sich in Säuren mit blauer oder tief violetter Farbe. Die Zusammensetzung des Farbstoffs ist $C_{24}H_{10}N_3O_2$.

297. Ad. Kopp, aus Paris, den 15. Mai 1879.

Comptes rendus LXXXVIII, No. 11.

(17. März).

Ueber eine neue Klasse von Verbindungen der Salzsäure mit Ammoniak von Hrn. Troost. Bisher war als einzige Verbindung der Salzsäure mit Ammoniak nur der Salmiak bekannt. Hr. Troost hat nun gelegentlich seiner Arbeit über Dampfdichten von Ammoniumverbindungen eine Anzahl von Körpern aufgefunden, welche durch Vereinigung von trockenem Ammoniakgas mit Salzsäure- oder Schwefelwasserstoffgas entstehen. Beim Sättigen von Ammoniak mit Chlorwasserstoffgas und Behandeln des entstehenden Salmiaks mit einem Ueberschuss von Ammoniak werden zwei Produkte erhalten, welche durch ihre Schmelzpunkte, Krystallformen und Dissociationsspannungen charakterisirt sind. Der eine Körper enthält auf 1 Aeq. Chlorwasserstoff 4 Aeq. Ammoniak, schmilzt bei $+7^{\circ}$ und ist wasserfrei; der andere besitzt die Formel $HCl, 7NH_3$ und hat seinen Schmelzpunkt bei -18° .

Ueber die Verbindung von Phosphorwasserstoff mit Kupferchlorür und die Bestimmung dieses Gases in Gasgemengen von Hrn. Riban. Phosphorwasserstoff wird durch eine

Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure vollständig absorbirt. Hierbei bleibt die Flüssigkeit zuerst farblos und klar und scheidet alsdann Krystalle ab, welche beim ferneren Einleiten des Gases wieder verschwinden. Die feinen, oft sehr langen Nadeln der Verbindung sind ungemein zersetzlich unter Verlust von Phosphorwasserstoff. Erhitzt man sie, so entweicht Chlorwasserstoff und Phosphorwasserstoff, und es hinterbleibt ein Rückstand von Phosphorkupfer. Auch beim Uebergiessen mit Wasser findet Zersetzung und Bildung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff und schwarzem Phosphorkupfer statt. Die Verbindung giebt ein vorzügliches Mittel an die Hand, Phosphorwasserstoff darzustellen, indem man sie nur in einem Kolben zu erhitzen und das entwickelte Gas mit Salzsäure zu waschen braucht.

Eine Lösung von Kupferchlorür ist auch sehr geeignet, den Phosphorwasserstoff in einem Gasgemenge zu bestimmen.

• Hr. Hiortdahl hat sich mit dem Studium der Krystallformen des Zinnmethyls und seiner Homologen beschäftigt, jedoch müssen wir bezüglich dieser Arbeit auf die Originalabhandlung verweisen.

Ueber die Constitution der Steinkohle von Hrn. Guignet. Besser als Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform soll Phenol die bituminösen Bestandtheile aus der Steinkohle beim Kochen ausziehen, und kann man durch feines Pulverisiren die Ausbeute an brauner, ausgezogener Masse bis auf 4 pCt. steigern. Behandelt man die Kohle mit Salpetersäure, so erhält man Eisenoxyd, Oxalsäure und Oxypikrinsäure in Lösung, während der gewaschene Rückstand noch mehr oder weniger der Nitrocellulose ähnliche Nitroprodukte enthält, die in den verschiedenen Lösungsmitteln unlöslich sind und sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzen. Ein Theil der Humussubstanzen ist in Alkalien löslich.

Ueber die Derivate der normalen Methyloxybuttersäure von Hrn. Duvillier. Methyloxybuttersäureäthyläther, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOCH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, wird durch mehrtägiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von methyloxybuttersaurem Natrium mit Aethyljodid auf 100° erhalten. Sobald die Reaction beendet ist, wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Der Methyloxybuttersäureäthyläther bildet eine bei $159-161^\circ$ siedende Flüssigkeit, welche leichter als Wasser und in diesem schwer löslich ist.

Methyloxybuttersäuremethyläther,



Eine Lösung von Natriumäthylat in Holzgeist wird durch Brombuttersäuremethyläther zersetzt, und man erhält auf diese Weise eine Flüssigkeit, welche ihren Siedepunkt bei 145 bis 155° hat, leichter als Wasser ist und sich in demselben nicht löst.

Zur Darstellung des Brombuttersäuremethyläthers, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCOOCH}_3$, giebt man zu 4 Th. trockenem Methylalkohol 5 Th. normale Brombuttersäure und kocht das Gemenge 6 bis 8 Stunden lang. Der grösste Theil des entstehenden Aethers siedet bei $165-172^\circ$.

Methyloxybutyramid, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CONH}_2$, kann durch Erhitzen eines Gemisches von Methyloxybuttersäuremethyläther mit dem dreifachen Volumen gesättigten, alkoholischen Ammoniaks während einiger Tage auf 100° erhalten werden. Es bildet feine, in Wasser sehr lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt $77-78^\circ$ und sublimirt bei höherer Temperatur.

Comptes rendus LXXXVIII, No. 12.

(24. März).

Hr. Berthelot giebt einige interessante Daten über die langsame Veränderung, die der Wein bei seiner Aufbewahrung erfährt. Der Verfasser hat Portweine vergleichend untersucht, von denen der eine aus dem Jahre 1780 stammte, während der andere desselben Geländes auch bereits ein Alter von 45 Jahren besass.

Portwein	Feste Bestandtheile					
	Dichte	Rückstand	Zucker	Säure	Weinstein	Alkohol
100 Jahre alt	0.988	3.36	1.25	5.17	0.27	19.8 pCt.
45 - -	0.991	5.50	3.15	5.46	0.42	20.1 - .

Ein Liter des fünfundvierzigjährigen Portweins enthielt 44.7 ccm Gas, welches aus 12 ccm Sauerstoff und 32.3 ccm Stickstoff bestand, während keine Kohlensäure nachgewiesen werden konnte.

Ueber cyanschweifligsaures Kalium von Hrn. Etard. Lässt man Schwefligsäuregas auf eine kalt gehaltene, vierzigprocentige Lösung von Kaliumcyanid einwirken, so erfüllt sich nach einigen Tagen die Flüssigkeit mit Nadeln, die der Formel $\text{SO}_2\text{CNK}, \text{H}_2\text{O}$ entsprechend zusammengesetzt sind. Der neue Körper löst sich leichter in kaltem als in warmem Wasser, wird durch Kochen mit Kalilauge unter Ammoniakentwicklung zersetzt und verliert bei der trockenen Destillation Wasser und Schwefligsäure, während sich Rhodankalium und Kaliumsulfat bilden. Wird er mit Phosphorchlorid destillirt, so entstehen Phosphoroxychlorid und Thionylchlorür, SOCl_2 . Durch Zersetzen mit verdünnten Säuren werden Schwefligsäure und Cyanwasserstoff entwickelt, und es fällt saures, cyanschweifligsaures Kalium,



aus, welches in kaltem Wasser fast unlöslich ist und durch warmes Zersetzung erleidet. Werden die Mutterlaugen vom cyanschweifligsauren Kalium mit Schwefligsäure gesättigt und concentrirt, so erhält man eine Krystallisation von feinen, concentrisch gruppirten Nadeln von der Formel $\text{SO}_2\text{CNK} \cdot \text{SO}_3\text{KH}$.

Hr. Sabatier hat die Bildungswärme verschiedener, wasserfreier Schwefelmetalle bestimmt und gefunden:

Calciumsulfid bei 10.7° $+13.15$ Cal.

Strontiumsulfid - 10.5° $+13.50$ -

Bariumsulfid - 10.5° $+13.60$ - .

Geht man von den Elementen aus, so entwickeln:

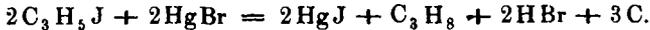
$\text{Ca} + \text{S (fest)} = \text{CaS (wasserfrei)} = +93.8,$

$\text{Sr} + \text{S} - = \text{SrS} - = +97.8.$

Lösungswärme in Wasser	Bei der Lösung der Schwefelmetalle entwickelte Wärme
$\text{CaS} + 2.05$	$+113.50$
$\text{BaS} + 2.50$	$+115.30$
$\text{SrS} + 2.40$	$+118.25.$

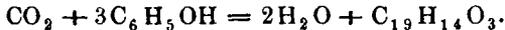
Ueber verschiedene Alkoholbromide und -jodide von HH. de Montgolfier und E. Girand.

Das Jod lässt sich im Aethyl- und Isopropyljodid sowie in anderen Jodiden der Fettreihe leicht mit Hilfe von Quecksilberbromid durch Brom ersetzen. Diese Umsetzung gelingt hingegen nicht beim Allyljodid. Werden beide Körper im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt, so erhält man Propylwasserstoff und Bromwasserstoffsäure, wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

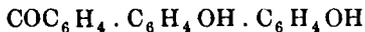


Beim Erhitzen von Aethylenbromid mit Quecksilberchlorid auf 200° bildet sich, wie schon die HH. Friedel und Silva gefunden hatten, Aethylenchlorid. Man erhält aber auch Aethylenchlorobromid bei dieser Reaction, wenn man mit der Temperatur bis 180° geht. Der Körper siedet bei $105-107^{\circ}$, und seine Dichte ist kleiner als die eines Gemenges von Aethylenchlorid und -bromid; durch alkoholisches Kali bilden sich Kaliumbromid und Aethylenchlorid.

Ueber die Bildung des Aurins von HH. Ph. de Clermont und Frommel. Zur Erledigung der Frage, ob die Bildung des Aurins der Einwirkung der Kohlensäure oder des Kohlenoxyds zuzuschreiben sei, liessen die Verfasser sowohl Kohlensäure als auch Kohlenoxyd auf Phenol einwirken ohne jedoch den Farbstoff erhalten zu können. Wendeten sie hingegen ein Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff an, so fand Bildung einer beträchtlichen Menge Aurin statt.



Dem Aurin soll die Constitutionsformel



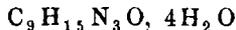
zukommen.

Hr. Dieulafait hat Lithium in jedem Seewasser aufgefunden und zeigt, dass es sich beim Eindampfen in beträchtlicher Menge in den Mutterlaugen ansammelt.

Comptes rendus LXXXVIII, No. 13.

(31. März.)

Ueber die Alkaloide der Granadwurzel von Hrn. Tanret. Neben dem schon früher von diesem Chemiker aufgefundenen Peltierin finden sich noch drei flüchtige Alkaloide in der Granadrinde. Um die vier Alkaloide von einander zu trennen, wird die gepulverte Rinde mit Kalkmilch gemischt und mit Wasser ausgezogen, die erhaltene Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroformlösung mit einer Säure versetzt. Die erhaltene, wässrige Flüssigkeit stumpft man mit Natriumbicarbonat ab, zieht wiederum mit Chloroform aus und schüttelt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Die saure Flüssigkeit ist rechtsdrehend und enthält die Sulfate eines rechtsdrehenden, flüssigen und eines inactiven, festen Alkaloids. Wird die eben beschriebene Behandlungsweise mit der ursprünglichen Flüssigkeit vorgenommen, indem man aber Natronlauge anwendet, so erhält man eine linksdrehende Lösung. Nach dem Verdunstenlassen über Schwefelsäure breitet man die Masse auf Filtrirpapier aus, wobei das amorphe, inactive Sulfat in das Papier eingeht, während die weissen Krystalle, welche zurückbleiben, aus dem Sulfat eines flüssigen, rechtsdrehenden Alkaloids bestehen, welches das Drehungsvermögen $\alpha_D = 30^\circ$ besitzt. Der linksdrehende Körper findet sich vorzugsweise im Stengel während der rechtsdrehende mehr in der Wurzel vorherrscht. Das krystallisirende Alkaloid hat die Formel



und stellt bei 46° schmelzende und bei 246° siedende Prismen dar, die sich leicht in Alkohol, Wasser und Aether lösen. Seine Salze sind krystallisirt.

Hr. Béchamp hat eine Reihe von Versuchen über die Bildung von Kohlensäure, Alkohol und Essigsäure durch die Hefe allein in Gegenwart oder Abwesenheit von Sauerstoff angestellt.

Comptes rendus LXXXVIII, No. 14.

(7. April.)

In den Comptes rendus LXXVI hat Hr. Cahours vor sechs Jahren das Jodid einer Verbindung, welche erhalten wurde, indem Propyljodid auf metallisches Zinn oder dessen Amalgam einwirkte, kennen gelehrt. Er hielt es damals für ein Sesquizinnpropyljodid, findet jetzt aber, dass es aus einem Gemenge von Dizinnpropyljodid und Trizinnpropyljodid besteht. Um erstere Verbindung rein zu erhalten, liess Hr. Cahours Propyljodid auf eine Zinnlegirung, die reicher an Alkalimetall als die früher angewandte war, einwirken und führte die Reaction durch Erhitzen am Rückflusskühler zu Ende. Er erhielt auf diese Weise eine dickliche, braune Masse, welche er mit Aether auszog. Nach dem Abdestilliren dieses

Lösungsmittels blieb das Trizinpropyljodid als eine bei 262—264° siedende Flüssigkeit zurück.

Die HH. Mallard und Le Chatellier weisen die Anwesenheit des Grubengases in der Luft nach, indem sie die gewöhnlichen Flammen der Grubenlampen durch Wasserstoffflammen ersetzen. Der blaue Schein der Sicherheitslampe wird nur bei einem Gehalt der Luft an Grubengas, der höher als 3 pCt. ist, sichtbar, auch unter Anwendung eines blauen Glases. Mit Wasserstoffgas kann man die blaue Flamme noch bei einem Gehalt der Luft von 0.25 pCt. Grubengas beobachten.

Ueber einige Bedingungen der Milchsäuregährung von Hrn. Richet. Sauerstoff begünstigt die Gährung der Milch, welche bis 44° mit der Temperatur zunimmt, von 55—62° sich nicht ändert, von 62° an hingegen abnimmt. Der Magensaft und die Pankreasflüssigkeit begünstigen die Gährung gleichfalls, während das Kochen der Milch sie um die Hälfte vermindert, da die Albuminstoffe hierdurch zum Gerinnen gebracht werden.

Hr. Jolly findet, dass die alkalischen Phosphate im wässrigen Theil des Blutes vorherrschen, während das phosphorsaure Eisen sich in allen seinen Theilen, besonders aber in den Blutkörperchen vorfindet.

298. R. Gerstl, aus London, den 29. Mai.

Chemische Gesellschaft, Sitzung am 15. Mai.

R. Warington, „Nitrification“. Im Anschluss an eine frühere Mittheilung berichtet Verfasser, dass er den Einfluss von Licht, Temperatur u. s. w. auf den Fortgang der Nitrification, auf das Verhältniss zwischen zersetztem Ammoniak und gebildeter Salpetersäure, und auf noch einige andere Punkte, der Beobachtung unterzogen habe. Licht wirkt in allen Fällen störend ein, in den meisten verhindert es die Nitrification ganz und gar. Die eigentliche Maximaltemperatur ist nicht bestimmt worden, allein unter keinen Umständen können die Gährkeime eine Temperatur von 40° C. überleben. In allen Experimenten trat nach dem Zusatze des Fermentes eine Periode ein, während welcher sich kein wahrnehmbarer Effect zeigte und die der Verfasser Excubationsperiode nennt. Steigern der Temperatur kürzt diese Periode ab, während zunehmende Concentrirung der Probelösungen diese Periode verlängert. Dass zuweilen ausschliesslich nur Nitrite, zu andern Zeiten hingegen Nitrate auftreten, dürfte sich nach Meinung des Verfassers folgendermassen erklären. Wenn das Ammoniak aus der Lösung verschwunden ist, bevor die Salpetrigsäure sich in Salpetersäure zu verwandeln beginnt, so sind die geliebten Nitrite sehr beständig;