

kohlefabrik erhaltene Knochentheer wurde mit Schwefelsäure, welche mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt war, behandelt, wobei die Abscheidung durch einen Strom von Wasserdampf sehr begünstigt wird. Nach dem Erkalten bildet der Theer eine schwarze, harte Masse, welche sich leicht von der sauren Flüssigkeit durch Filtration trennen lässt. Man befreit nun die saure Flüssigkeit durch Kochen von dem Pyrrol, übersättigt sie mit Kali und destillirt mit Wasserdämpfen. Aus 200 kg Theer wurden so 20 kg Basengemisch erhalten, aus dem durch Fractionniren mittelst des Apparats von Henninger und Lebel mit 10 Plateaux leicht Pyridin, Picolin, Lutidin und Collidin abgeschieden werden konnten. Ueber 180° wurde im Vacuum weiter fractionirt. Da die Basen noch kleine Mengen Anilin und Spuren anderer Homologen enthielten, so wurden sie mit Oxydationsmitteln nach den Angaben von Anderson gereinigt.

Die Siedepunkte und Dichten wurden wie folgt gefunden:

	Siedepunkt	Dichte bei 0°
Pyridin	115°	0.9802
Picolin	135°	0.9560
Lutidin	156.5°	0.9377.

Das Collidin liess sich mit Salpetersäure nicht reinigen und konnten die besten Resultate durch wiederholte Behandlung mit Chromsäure erhalten werden. Das auf diese Weise dargestellte Collidin bildet eine farblose Flüssigkeit, welche sich langsam an der Luft färbt und bei 179—180° siedet; die Dichte bei 0° ist 0.9291. Diese Basis ist verschieden von derjenigen Andersons, da sie kein krystallisirtes Platinsalz giebt. Ebenso ist sie nicht identisch mit dem Aldehydin von Baeyer, mit der Base, welche Wurtz durch Destillation des Aldolammoniaks erhalten hat und mit dem Körper  $C_8H_{11}N$ , der von Hrn. Greville Williams durch Destillation von Cinchonin mit Kalihydrat dargestellt wurde.

Das Pyridin und das Lutidin sind in grössten Mengen vorhanden; sie machen 40 pCt. des rohen Gemisches aus.

## 52. A. Kopp, aus Paris, den 2. Januar 1880.

Comptes rendus No. 23.

(8. December 1879.)

Ueber die Saccharose von Hrn. Berthelot. Im Anschluss an die Abhandlung von Hrn. Peligot über das Saccharin bemerkt Hr. Berthelot, dass die von Hrn. Peligot entdeckte Substanz grosse Aehnlichkeit mit der Trehalose besitzt. Die beiden Körper krystallisiren in demselben Krystallsystem, und der Winkel  $\alpha$  des Sac-

charins ist derselbe wie der bei den Trehalosekrystallen beobachtete ( $mm_1 = 111.31^\circ$ ); auch das Verhältniss der entsprechenden Axen ist annähernd wie 7 zu 4. Die Trehalose steht dem Saccharin ferner noch sehr nahe durch ihre Stabilität, die grösser als bei den anderen Saccharosen ist; sie widersteht einer Temperatur von  $200^\circ$ . Verdünnte Schwefelsäure verwandelt sie in Glucose, auch schon bei  $100^\circ$ , nur in etwas längerer Zeit. Das Saccharin ist noch widerstandsfähiger; es ist flüchtig und wird von concentrirten Säuren nicht angegriffen.

Thermochemisches über Kupferchlorür von Hrn. Berthelot. Lösungswärme. 15 g reines und trockenes Kupferchlorür wurden bei  $14^\circ$  in 400 — 500 ccm concentrirter Salzsäure, deren Dichte, Procentgehalt und specifische Wärme bekannt waren, aufgelöst.

CuCl	98.9	gelöst in 22 (HCl + 5 H <sub>2</sub> O)	absorbirt =	- 0.41	Calorien
CuCl	-	- 22 (HCl + 5.5 H <sub>2</sub> O)	-	= - 0.67	-
CuCl	-	- 22 (HCl + 12 H <sub>2</sub> O)	-	= - 1.87	-
CuCl	-	- 22 (HCl + 66.4 H <sub>2</sub> O)	-	= - 4.75	-

Das Kupferchlorür absorbirt also beim Lösen in wässriger Salzsäure um so mehr Wärme, je verdünnter die Säure ist.

Bildungswärme des Kupferchlorürs. Dieselbe wurde mit Hilfe folgender Methode bestimmt. Man löst ein bekanntes Gewicht ( $\frac{1}{2}$  Aeq.) von reinem und wasserfreien Bariumhyperoxyd in einem halben Liter Wasser im Calorimeter selbst und in dieser Flüssigkeit noch eine äquivalente Menge Kupferchlorür. Bei  $16.5^\circ$  wurde gefunden  $BaO_2$  (wasserfrei) + 2 HCl (verd.) + CuCl (trocken) =  $BaCl_2$  (verd.) +  $CuCl_2$  + 2 H<sub>2</sub>O entwickeln + 44.01 Calorien.

Für das gelöste Kupferchlorür wurde + 27, für das wasserfreie + 35.6 gefunden.

Die Zahl ist von der von Thomson (Journ. f. prakt. Chem. XII, 284), aufgestellten verschieden, weil dieser Chemiker von dem wasserhaltigen Kupferoxydul ausging. Dieser Körper wurde durch Zersetzen von Kupferchlorür mit Natronlauge und Auswaschen des Niederschlages dargestellt, doch ist die Zusammensetzung dieses Niederschlages nach Hrn. Berthelot nicht genügend bekannt, um als Basis thermochemischer Rechnungen dienen zu können.

#### Comptes rendus No. 24.

(15. December 1879.)

Hr. Berthelot stellt die Existenz des Kupferwasserstoffs in Abrede. Dieser Körper wurde zuerst von Wurtz durch gelindes Erhitzen einer wässrigen Lösung von Unterphosphorigsäure mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kupfer erhalten. Hr. Berthelot stützt seine Meinung auf calorimetrische Bestimmungen, sowie auf Analysen der Verbindung, aus denen hervorgehen soll, dass der Körper ausser Wasserstoff noch Wasser, Sauerstoff und eine ge-

wisse Menge Phosphor enthalten und überhaupt kein einheitlicher Körper, sondern ein basisches Phosphat vom Kupferhydroxyd, vielleicht von der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{12} \text{H}_{10} \text{O}_2, n\text{H}_2 \text{O}$ , sein soll. Hr. Wurtz antwortet nun auf diese Angriffe und erinnert daran, dass auch er in seinen Analysen zu wenig Wasserstoff gefunden hat (1.22 statt 1.55). Dennoch giebt er seinem Körper die Formel  $\text{Cu}_2 \text{H}_2$ , bestreitet die Richtigkeit der Untersuchungsmethoden Berthelot's und hebt hervor, dass seine Resultate in dem Laboratorium des Hrn. Franchimont in Leyden von den HH. van Renesse und van der Burg vollkommen bestätigt wurden. Der gefundene Gehalt an Phosphor soll von einer Verunreinigung herrühren. Poggen-dorf hat nämlich Phosphorwasserstoff unter gewissen Bedingungen durch Elektrolyse einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupfer und Schützenberger durch Einwirkung von unterschwefligsaurem Natrium auf Kupfersulfat erhalten.

Hr. Ste. Claire-Deville hat in der Sitzung der Akademie vom 17. November die Discussion über den Dampfzustand des Chloralhydrats von Neuem aufgenommen und die Versuche des Hrn. Wurtz einer scharfen Kritik unterzogen. Letzterer hält nun in seiner Replik die Meinung aufrecht, dass der Chloralhydratdampf keine Verbindung sondern ein Gemenge sei, und stützt sich zur Vertheidigung dieser Ansicht 1) auf die Arbeiten der HH. Wiedeman und Schulze, dass der Chloralhydratdampf wie ein Gemenge von Wasserdampf und wasserfreiem Choral diffundirt und 2) darauf, dass Chloralhydrat sich beim Kochen in Wasserdampf und Chloral spaltet, welche Körper sich mittelst Chloroform, wie dies von den HH. Engel und Moitessier gezeigt worden ist, oder auch durch fractionirte Destillation nach Naumann trennen lassen. 3) Verhält sich der Dampf des Chloralhydrats zu einem wasserhaltigen oder wasserfreien Salz (oxalsaurem Kalium) wie ein wasserhaltiges Gemenge und 4) können die beiden Dämpfe nicht zusammentreffen ohne Wärme frei zu machen.

Ueber einen neuen Siliciumwasserstoff von Hrn. Ogier. Reiner Siliciumwasserstoff zersetzt sich bei Einwirkung des elektrischen Stromes nach einer gewissen Zeit vollständig, in der Röhre scheidet sich eine gelbe Substanz ab, und das Gasvolumen nimmt zu. Der gelbe Körper hat die Zusammensetzung,  $\text{Si}_2 \text{H}_3$ , brennt beim Erhitzen an der Luft und entzündet sich spontan durch heftigen Stoss. Im Chlor verbrennt er beim Erhitzen, in einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre entwickelt sich Siliciumwasserstoff.

Siliciumwasserstoff wird durch den elektrischen Strom nur schwer angegriffen und kann ohne Zersetzung zu erleiden bis auf  $400^\circ$  erhitzt werden, bei welcher Temperatur er sich in Silicium und Wasserstoff spaltet. Arsenwasserstoff verwandelt sich bei der Einwirkung des elektrischen Stroms in ein festes Hydrür,  $\text{As}_2 \text{H}$ .

Ueber das Ptyalin und die Diastase von Hrn. Dufresne. Es wird von einigen Physiologen behauptet, dass die Wirkung des Speichels durch den Magensaft aufgehoben wird, Andere hingegen meinen wieder, dass der Speichel im Magen seine Einwirkung auf die Stärke fortsetzt. Nach Hrn. Dufresne wird der Speichel durch reinen Magensaft neutralisirt, während gemischter, welcher nur organische Säuren enthält, die Zuckerbildung nicht verhindert.

Das Ptyalin und die Diastase sollen also zwei verschiedene physiologische Körper sein, und zwar soll das Ptyalin Stärke im gemischten Magensaft, sowie im Mund verzuckern, während die Diastase in salzsauren Lösungen oder in reinem Magensaft zerstört und durch gemischten Magensaft stark angegriffen wird. Sie löst wohl Stärke auf, aber vermag dieselbe nicht in Zucker zu verwandeln.

Ueber die Nitrification von HH. Schloesing und Müntz. Diese Chemiker suchen die Bedingungen festzustellen, unter denen sich Salpeter bilden kann. Wie alle Erscheinungen, welche von dem Leben niederer Organismen abhängen, bewegt sich auch die Nitrification zwischen bestimmten Temperaturgrenzen. Unter  $0^{\circ}$  findet sie nicht statt, bei  $37^{\circ}$  ist sie am stärksten und über  $55^{\circ}$  hört sie vollständig auf. Die Gegenwart von Sauerstoff ist unentbehrlich, und zeigt sich dies recht beim Durchleiten von Luft durch Flüssigkeiten; auch ein gewisser Grad von Feuchtigkeit ist erforderlich. Bedingung ist ferner die Anwesenheit eines schwach alkalischen Mediums, welches in der Natur gewöhnlich Kohlensäure oder doppelt-kohlensaures Calcium ist, sowie organischer Substanzen. Bei zu starkem Licht findet eine Verminderung der Nitrification statt. Auch geht die Oxydation des Stickstoffs nicht immer bis zur Bildung der Nitate, sondern bleibt häufiger bei der Bildung von Nitriten stehen, welche jedoch nur in Flüssigkeiten entstehen.

Ueber das Dioxyäthylmethylen und die Darstellung des Methylenchlorids von Hrn. Greene. Das Methylenchlorid wird dargestellt, indem man in einem mit langen Kühler versehenen Kolben Zink mit Chloroform übergiesst, welches mit dem 2—3 fachen Volumen Alkohol verdünnt ist, und langsam Salzsäure einfließen lässt. Sobald ziemlich viel Alkohol überdestillirt ist, ist die Operation als beendet zu betrachten und beträgt die Ausbeute 20 pCt. des Chloroforms.

Zur Gewinnung des Dioxyäthylmethylen wird nach und nach ein Molekül Natrium in ein Gemenge von Methylenchlorid mit absolutem Alkohol eingetragen. Man erhitzt eine Stunde lang im Wasserbade, destillirt zur Trockene und fractionirt das Produkt. Der Aether befindet sich in dem unter  $78^{\circ}$  übergehenden Antheil. Man behandelt nun die Lösung mit Chlorcalcium, sondert die sich abscheidende Portion ab und trocknet und fractionirt dieselbe. Der Dioxyäthylmethylen-

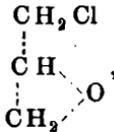
äther ist eine angenehm riechende Flüssigkeit von der Dichte 0.851 bei 0°, welche bei 89° siedet, etwas in Wasser und leicht in Alkohol und Aether löslich ist.

Ueber das Characin von Hrn. Phipson. Das Characin ist ein Körper von starkem Sumpferuch, welcher leichter wie Wasser ist und aus den Pflanzen *Palmella*, *Oscillaria* und *Nostoc* durch Trocknen derselben und Ausziehen mit kaltem Wasser erhalten werden kann. Er bildet eine leichte, irisirende Haut auf der Oberfläche des Wassers und stellt eine Art Campher dar, welcher sich in Aether leicht löst und bei dessen Verdunsten als weisse, fette, flüchtige, leicht brennbare Substanz zurückbleibt, die sich nicht verseifen lässt und einen starken, niedrigen Geruch besitzt, welchen aber ihre Lösung nach wenigen Tagen entweder durch Verdunstung oder durch Oxydation verliert.

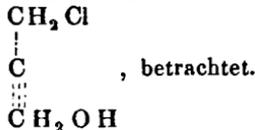
Bulletin de la société chimique No. 11.

(15. December 1879.)

Ueber die Constitution des Epichlorhydrins von Hrn. Hanriot. Hr. Reboul hat für diesen Körper die Constitution eines Monochlorpropylenoxyds,



aufgestellt, während Hr. Berthelot ihn als ein ungesättigtes Monochlorhydrin eines zweiatomigen Glycols,



Die Einwirkung von Phosphortrichlorid sollte diese Frage entscheiden. Die Reaction verläuft sehr heftig, und es konnten zwei Körper erhalten werden, von denen der eine bei 133—140°, der andere bei 220° unter einem Druck von 10 mm Quecksilber siedet. Ersterem kommt sehr annähernd die Formel  $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{OCl}$ ,  $\text{P Cl}_3$  zu, während der zweite keine constante Zusammensetzung aufweist. Beide Körper zersetzen sich bei der Destillation. Die Verbindung des Epichlorhydrins mit Phosphortrichlorid wird durch Wasser, sehr langsam in der Kälte, leicht beim Kochen in Phosphorigsäure und Epichlorhydrin zersetzt. Auch konnte keine Spur von Isoallylenchlorür nachgewiesen werden, was also alles für die Formel des Hrn. Reboul spricht. Wird Epichlorhydrin mit Natrium in der Kälte stehen gelassen, so bildet sich nach ziemlich langer Zeit ein Reactionsprodukt, welches sich in kaltem Wasser löst; beim Erwärmen erhält man die Verbindung  $\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_2 + 2 \text{NaCl}$ . Wird die Lösung im Vacuum ab-

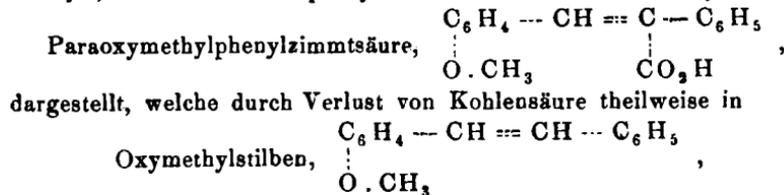
gedampft, so scheiden sich zuerst Krystalle von Kochsalz und dann eine ölige Flüssigkeit ab, welche durch Destilliren mit Aether gereinigt werden kann und einen süßen Geschmack und die Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_2$  besitzt.

### 53. H. Schiff, aus Florenz, 1. Januar 1880.

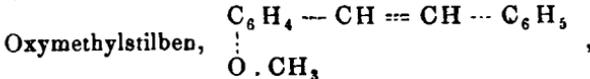
Wird nach G. Pappasogli (Gazz. chim.) eine kleine Menge eines Nickelsalzes in wenig Cyankalium gelöst und in diese Lösung ein Zinkstreif gebracht, so tritt Gasentwicklung ein, der Zinkstreif bedeckt sich mit einem schwarzen Ueberzug von metallischem Nickel und um denselben bildet sich die rothe Lösung einer Nickelverbindung, welche der Autor nicht isoliren konnte. Die Färbung verschwindet allmählig, schneller beim Erwärmen. Kobaltsalze geben diese Färbung nicht und die Gegenwart einer grösseren Menge eines Kobaltsalzes verhindert nicht, dass die Reaction selbst noch mit sehr geringen Mengen von Nickelsalz eintrete. Das Zink scheint bei der Bildung der rothen Verbindung nur in so fern betheilig zu sein, als es eine Quelle für nasgirenden Wasserstoff abgibt. Senkt man die Platinelektroden eines Bunsen'schen Elements in die Lösung des Kaliumnickelcyanürs, so tritt dieselbe charakteristische, rothe Färbung am negativen Pol auf. Lässt man einen Wasserstoffstrom durch die Cyanürlösung streifen, so tritt die Färbung nicht ein.

A. Volta (Gazz. chim.) bestätigt bereits früher Bekanntes über die Wirkung von Ozon auf einige Metalle, so dass feuchtes Ozon mit Silber Superoxyd erzeuge, trockenes aber nicht darauf einwirke. Auf Gold, Platin und Palladium wirkt weder feuchtes noch trockenes Ozon. Sind letztere beiden Metalle mit Wasserstoff beladen, so wird dieser rasch zu Wasser oxydirt. Bei Einwirkung von Ozon auf Quecksilber findet Oxydbildung und zugleich Abplattung des Meniskus statt; nach einigen Minuten kommt aber der Meniskus wieder zum Vorschein.

A. Ogliastro (Gazz. chim.) hat durch Erhitzen von 17 Th. Anisaldehyd, 20 Th. Natriumphenylacetat und 70 Th. Acetanhydrid die



dargestellt, welche durch Verlust von Kohlensäure theilweise in



übergeht.

Die Säure schmilzt bei 188—189° und geht oberhalb dieser Temperatur in Oxymethylstilben über. Letzteres schmilzt bei 136° und