

51. A. Henninger, aus Paris, 11. Januar 1876.

Akademie, Sitzung vom 20. December.

Nach Versuchen des Hrn. A. de Hartzen enthält das Eucalyptusharz (der Rückstand der Destillation des alkoholischen Blätterauszuges) neben Fett, einen Gerbstoff und zwei Harzsäuren, von denen nur die eine durch Bleiacetat und Ammoniak gefällt wird. Die durch Bleiacetat nicht fällbare Säure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe.

Hr. P. Lagrange hat durch in grösserem Maassstabe (über 100 Kilogr. Syrup) ausgeführte Versuche den Einfluss, welchen gewisse Salze auf die Krystallisation des Zuckers resp. Melassebildung ausüben, zu ermitteln gesucht.

Folgende Zahlen geben die Zuckermenge an, welche durch einen Theil des Salzes umkristallisirbar gemacht wird.

Chlornatrium . . . 0
Chlorcalcium . . . 0.5
Chlorkalium . . . 3.0
Natriumsulfat . . . 2.0
Kaliumsulfat . . . 3.5
Natriumcarbonat . 3.5
Kaliumcarbonat . 3.5
Kaliumnitrat . . . 5.5
Natriumnitrat . . . 6.5
Natriumphosphat . 5.0.

Hr. E. Duvillier berichtet über die Zersetzung der Phosphate und Arseniate des Bariums und Bleis durch Salpetersäure. Diese Salze werden von Salpetersäure dann zersetzt, wenn die Menge der letzteren hinreichend ist, um das Barium- oder Bleinitrat unlöslich zu machen. Die Lösungen des Bariumphosphats und Bariumarseniats in Salpetersäure bleiben beim Verdünnen mit Wasser vollkommen klar, während die siedenden Lösungen der entsprechenden Bleusalze in Salpetersäure bei Zusatz von Wasser Nadeln von Bibleiphosphat oder Blättchen von Bibleiarseniat ausscheiden.

Hr. Th. Schloesing setzt seine Untersuchungen über den Kreislauf des Ammoniaks in der Natur fort und bespricht heute den Austausch zwischen ammoniakhaltiger Luft und Wasser. Er zeigt, dass das Dalton'sche Gesetz, wonach bei constanter Temperatur die in einer Flüssigkeit gelöste Gasmenge dem partiellen Drucke des Gases proportional sind, bei sehr geringem Drucke für das Ammoniumcarbonat nicht mehr gültig ist. Das Verhältniss zwischen dem Ammoniakgehalte der Luft und demjenigen des Wassers nimmt mit dem Drucke ab, während es nach dem Dalton'schen Gesetze con-

stant bleiben sollte. Enthält beispielsweise die Luft bei 18° 0.001 Milligrm. Ammoniumcarbonat pro Liter, so beträgt das Verhältniss 0.000034, während es bei einem Gehalt von 0.000025 Milligrm. an Ammoniumcarbonat pro Liter auf 0.000018 sinkt.

Andererseits nimmt die Ammoniakmenge, welche sich in Wasser löst, rasch ab, wenn die Temperatur steigt, wie aus folgenden Zahlen augenfällig hervorgeht.

Ammoniak im Cubik-meter Luft.	Temperatur.	Ammoniak im Liter Wasser.	
0.06 Milligrm.	5.3°	11.76 Milligrm.)	
-	13.2°	4.21	- } Meer-
-	20.2°	2.45	- } wasser
-	26.7°	1.35	
-	5.8°	11.58	
-	7.6°	7.41	- } reines
-	12.7°	5.03	- } Wasser
-	20.0°	2.56	

Hr. A. Boillot theilt der Akademie mit, dass ozonhaltige Luft die Fäulniss animalischer Stoffe während längerer Zeit verhindert.

Die HH. L. Troost und P. Hautefeuille haben ein krystallisiertes Bormangan durch Erhitzen von Borsäure mit Kohlenmangan Mn_3C erhalten. Dasselbe bildet kleine, grauviolette Krystalle, von der Formel $MnBo_2$. Es löst sich in Säuren unter Wasserstoffentwicklung, und zersetzt Wasser bei 100°: Quecksilberchlorid verwandelt es in Chlormangan und Borsäure unter Entwicklung von 1697 Cal. (per Gramm), während seine Bestandtheile in freiem Zustande 4184 Cal. entwickeln würden; bei der Vereinigung von Bor und Mangan (zu 1 Grm. Bormangan) werden folglich 2487 Cal. in Freiheit gesetzt. Boreisen mit 11 pCt. Bo entwickelt 1205 Cal. wenn man es mit Sublimat angreift; während sich nach den Bestandtheilen 1722 Cal. berechnen, die Differenz 517 Cal. stellt daher die bei der Verbindung verlorene Wärme dar. Für Boreisen mit 23 pCt. Bo erhält man in ähnlicher Weise $3097 - 1486 = 1611$ Cal. für die bei der Vereinigung von Eisen mit Bor (zu 1 Grm. Boreisen) frei gewordene Wärmemenge.

Das Bormangan besitzt hiernach die thermischen Eigenschaften einer beständigen chemischen Verbindung; Boreisen nähert sich in dieser Beziehung sehr dem Bormangan, so dass das früher besprochene verschiedene Verhalten des Mangaus und Eisens gegen Kohlenstoff und Silicium, sich bei dem Bor nicht wiederfindet.

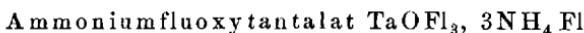
Aus weiteren thermischen Versuchen über Schwefeleisen und Phosphoreisen schliessen die HH. Troost und Hautefeuille, dass bei der Bildung des Schwefeleisens fast keine Wärme frei wird, während Phosphoreisen unter beträchtlicher Wärmeentwicklung entsteht.

Bei Schwefelmangan und Phosphormangan konnten ähnliche Bestimmungen nicht gemacht werden, da diese Körper von Sublimat nur langsam angegriffen werden, was jedoch gerade zeigt, dass ihre Bildung von Wärmeentwicklung begleitet ist.

Aus ihren thermischen Bestimmungen versuchen die Verfasser die wichtige Rolle, welche das Mangan in der Metallurgie spielt, zu erklären; dieselbe beruht auf folgende Thatsachen. Die Verbindung des Mangans mit Kohlenstoff, Silicium, Bor, Phosphor und Schwefel entwickelt eine grössere Wärmemenge als die Bildung der entsprechenden Eisenkörper; andererseits oxydiren sich diese Manganverbindungen mit grosser Leichtigkeit und gehen rasch in die Schlacken über; endlich reducirt das Mangan das in der Masse vertheilte Eisenoxyd und verwandelt sich in das leicht verschlackbare Manganoxyd.

Hr. A. Joly hat das Niobiumoxyfluorid NbOF_3 in kleinen, doppeltbrechenden Krystallen erhalten, indem er ein Gemenge von Niobsäure und Flussspat bei Hellrothgluth im Salzsäurestrom erhitzte.

Es ist ihm ferner gelungen, durch Auflösen von Tantalsäure in einer concentrirten Lösung von Fluorammonium ein



in Form regulärer Octaeder darzustellen. Enthält die Flüssigkeit freie Flusssäure, so entsteht die Verbindung



Das Ammoniumfluoxytantalat löst sich in reinem Wasser, die Lösung trübt sich jedoch nach kurzer Zeit und enthält alsdann Ammoniumfluotantalat.

Das Kaliumfluoxytantalat konnte bis jetzt nicht in reinem Zustande erhalten werden, es bildet voluminöse Octaeder, welche durch reines Wasser augenblicklich zerstört werden.

Hr. A. Terreil beschreibt ein Verfahren zur Aufschliessung von Silicaten mit Baryhydrat (siehe meine letzte Correspondenz).

Hr. A. Clermont schlägt vor, zur Darstellung der Trichloroessigsäure concentrirte Lösungen von Chloral (2 Mol.) und Kaliumpermanganat (1 Mol.) zu mischen, von dem ausgeschiedenen Manganhyperoxyd abzufiltriren, die Flüssigkeit mit concentrirter Phosphorsäure zu versetzen und einfach der Destillation zu unterwerfen. Es geht zuerst Wasser über und später, wenn die Temperatur 195° erreicht hat, destillirt reine Trichloressigsäure.

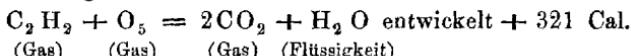
Die Akademie hielt am 27. December ihre jährliche feierliche Sitzung, in der die Preise für das verflossene Jahr vertheilt wurden.

Der Preis Lacarze wurde Hrn. P. A. Favre zuerkannt und der

Preis Jecker wurde Hrn. E. Grimaux zu Theil.

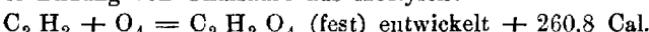
Akademie, Sitzung vom 3. Januar.

Hr. Berthelot hat die Verbrennungswärme des Acetylens bestimmt, indem er dieses Gas in der Kälte durch eine alkalische Lösung von Kaliumpermanganat oxydierte (siehe diese Berichte VIII, S. 1596), die dabei entwickelte Wärme ermittelte, und zuletzt durch Zusatz von Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure die Mischung auf einen bestimmten Endzustand zurückführte. Die Einzelheiten des sehr eleganten Versuches des Hrn. Berthelot hier zu beschreiben ist mir nicht möglich und ich muss mich begnügen, einige Zahlenresultate anzugeben.

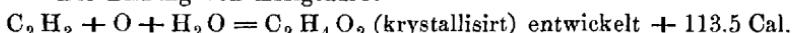


hieraus leitet man für die Verbindung von C² (Diamant) mit H² die Wärmeabsorption — 64 Cal. ab; für C² (in der Form von Holzkohle) berechnen sich — 58 Cal.

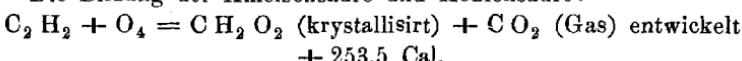
Die Bildung von Oxalsäure aus Acetylen:



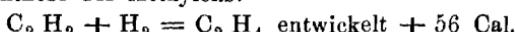
Die Bildung von Essigsäure:



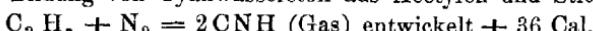
Die Bildung der Ameisensäure und Kohlensäure:



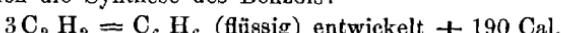
Die Synthese des Aethylens:



Die Bildung von Cyanwasserstoff aus Acetylen und Stickstoff:



Endlich die Synthese des Benzols:



Die Hrn. Is. Pierre und E. Puchot beschreiben ein krystallisiertes Hydrat der Salzsäure, HCl + 2H₂O, welches sich beim Einleiten von Salzsäuregas in concentrirte und auf — 25° abgekühlte Salzsäure abscheidet. Die Krystalle, welche den Sodaerkrystallen gleichen, schmelzen bei — 18°.

Ein Gemenge von Schnee und käuflicher Salzsäure bildet eine gute Kältemischung; bei Anwendung von 500 Th. Schnee und 250 Th. Säure sinkt die Temperatur auf — 32°; kühlt man vorher die beiden Substanzen auf — 15° ab, so erreicht man eine Kälte von — 35°.

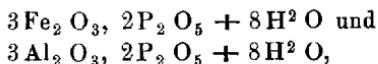
Hr. A. Rosenstiehl hat durch frühere Versuche dargethan, dass man beim Färben mit Alizarin und Purpurin bessere Resultate erhält, wenn man zu dem Bade eine äquivalente Menge Calciumbicarbonat setzt. Wenn die Temperatur eines solchen Bades erhöht wird, so entweicht Kohlensäure, und es fällt ein Kalklack nieder, wodurch eine gewisse Menge Farbstoff verloren geht. Lässt man jedoch

einen Strom Kohlensäure durch das Bad streichen, so verhindert man die Lackbildung und das Bad kann vollkommen erschöpft werden. Operirt man im Grossen, so zeigt sich nicht dieser vortheilhafte Einfluss der Kohlensäure, man müsste denn zuviel Calciumcarbonat angewendet haben; bei grossen Flüssigkeitsmengen scheint daher die Kohlensäure nicht die Zeit zu haben, in die Luft zu entweichen, ehe das Bad erschöpft ist.

Das Calciumbicarbonat kann durch Calciumacetat, ja sogar durch das Chlorid oder das Nitrat ersetzt werden. Das Alizarin zerlegt das Calciumsalz und fixirt sich als Calciumverbindung auf die Faser; die Flüssigkeit wird natürlich gleichzeitig sauer. Bei dem Calciumacetat ist diese freie Säure durchaus nicht schädlich und das Bad kann erschöpft werden; bei dem Calciumchlorid oder dem Nitrat tritt ein Moment ein, wo die umgekehrte Reaction anfängt stattzufinden, das heisst, wo die freie Salzsäure oder Salpetersäure hinreichend concentrirt ist, um den Kalklack zerlegen zu können; es fixirt sich alsdann keine weitere Menge Farbstoff auf der Faser.

Das Calciumacetat bietet über das Bicarbonat den grossen Vortheil dar, dass man das Färbebad von Zeit zu Zeit durch Zusatz von Farbstoff und Calciumacetat wieder verstärken und folglich im concentrirten Bade also schneller und bei niedrigerer Temperatur färben kann.

Hr. A. Millot beschreibt mehrere neue Phosphate des Eisens und Aluminiums, deren ich früher schon erwähnt habe (diese Ber. VII, S. 1446), ausser den dort angeführten Phosphaten bespricht Hr. Millot zwei weitere Salze:



welche man durch Fällen der sauren Lösung eines der anderen Phosphate mit Ammoniak erhält; man muss einen zu grossen Ueberschuss an Ammoniak vermeiden, welche den anfänglich entstandenen Niederschlag zu einer klaren, dialysirbaren Flüssigkeit auflösen würde.

Hr. W. Oechsner beschreibt seine Versuche über die Hydrogenation des Aethylpropylketons, deren ich schon Gelegenheit hatte Erwähnung zu thun (diese Ber. VIII, S. 1195); in derselben Nummer der Berichte, in der meine Correspondenz erschien, veröffentlichte Hr. Völker eine kurze Notiz über denselben Gegenstand.

Das Jodid des neuen secundären Hexylalkohols siedet bei 164—166° und sein Acetat bei 149—151°.

Das neben dem Hexylalkohol entstehende Pinakon wird durch Schwefelsäure in ein zwischen 210 und 218° siedendes Gemenge von einem Pinacolin und einem Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich C₁₂H₂₂ verwandelt.

Hr. Oechsner hat begonnen, die Hydrogenation des Methylisobutylketons zu studiren.

Hr. A. Roussile schliesst aus einer Reihe Versuche, dass ein Ueberschuss von Ammoniaksalzen auf die Entwicklung der Pflanzen schädlich einwirke, wenn nicht gleichzeitig eine hinreichende Menge Phosphorsäure zugegen ist.

Hr. A. Bertrand bereitet Bromwasserstoffgas indem er Bromcalcium durch etwas verdünnte Schwefelsäure zersetzt; er wendet auf auf 100 Th. CaBr_2 , 100 Th. H_2SO_4 und 50 Th. H_2O an. Nur beim Beginne der Reaction wird eine geringe Menge Brom in Freiheit gesetzt.

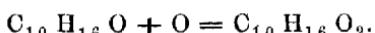
Man kann auch Bromkalium mittelst Phosphorsäure zersetzen; diese Säure zerstört, in concentrirter Form angewendet, theilweise den Bromwasserstoff; bei Gegenwart von Wasser entsteht jedoch nur im Anfange etwas freies Brom. Auf 100 Th. KBr wendet man zweckmässig 100 Th. syrupöse Phosphorsäure und 300 Th. Wasser an.

Die Sitzung der Chemischen Gesellschaft vom 7. Januar wurde durch die Wahlgeschäfte ganz ausgefüllt; es wurden ernannt:

Herr A. Gautier, Präsident,

- Debray, { Vice-Präsidenten,
- E. Grimaux, }
- A. Millot, Vice-Secretair,
- A. Henninger, Bibliothekar,
- Berthelot,
- E. J. Cailliot, { Ausschussmitglieder.
- Ch. Friedel,
- E. Jungfleisch,

In der Nummer des *Bulletin de la Société chimique* vom 5. Januar finde ich eine Arbeit des Hrn. J. de Montgolfier über die Camphinsäure. Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung von Sauerstoffgas auf Natriumcampher bei 100—125°; so entsteht dabei durch directe Oxydation des Camphers



Das Reactionsprodukt enthält neben Camphinsäure eine gewisse Menge Camphersäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ und harzartige Produkte.

Bei der Oxydation der Camphinsäure durch Kaliumpermanganat erhielt Hr. Montgolfier Camphersäure, eine syrupartige Säure, von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, eine bei 175° schmelzende Säure, wahrscheinlich Paratoluylsäure und endlich Essigsäure.

Hr. Montgolfier hat ferner ein Studium der Campher und Borneole verschiedenen Ursprungs vom Standpunkte des Rotations-

vermögens aus unternommen und veröffentlicht heute die ersten Resultate.

Beim Behandeln des gewöhnlichen Camphers mit einer unzureichenden Menge alkoholischen Kalis erhielt er ein Borneol, welches das Drehungsvermögen + 9.6° besass und bei der Oxydation wieder Campher von dem ursprünglichen Drehungsvermögen lieferten. Andererseits besass der bei der Behandlung mit Kali unangegriffene Theil des Camphers das initiale Drehungsvermögen.

Der Rosmarincampher [$(\alpha)_d = + 10.5^{\circ}$] gab, wenn man ihn auf ähnliche Weise durch alkoholisches Kali unvollständig in Borneol verwandelt, ein Borneol, welches das Drehungsvermögen — 2.66° (bei einem anderen Versuche — 1.75°) besass und bei der Oxydation einen Campher von dem Drehungsvermögen + 4.7° regenerierte. Das Drehungsvermögen des unangegriffenen Theils des Rosmarincamphers war dagegen auf + 13° gestiegen. Es scheint hiernach, dass der von Hrn. Montgolfier angewendete Rosmarincampher ein Gemenge von rechts- und linksdrehendem Campher ist und dass bei der Einwirkung des Kalis der linke Campher vorzugsweise in Borneol umgewandelt wird.

52. H. Schiff, aus Florenz, den 24. Januar 1876.

In einer längeren Abhandlung: „*Nuove ricerche tossicologiche per riconoscere gli alcaloidi venefici*“ (Akten der Akad. zu Bologna Ser. III, Vol. VI) beschreibt F. Selmi nun in ausführlicher Weise, wie die bereits früher (Berichte VIII, p. 1198) erwähnten¹⁾, neu eingeführten Reagentien sich zu den einzelnen giftigen Alkaloiden verhalten, und wie diese Reactionen zur Unterscheidung einzelner Alkaloiide dienen können. Bezuglich der Reactionen des Bleitetrachlorids, des Manganoxydsulfats, und einer Lösung von Kaliumpermanganat und Goldchlorid in kalter concentrirter Schwefelsäure sind besondere tabellarische Uebersichten beigegeben und das Verhalten von jodhaltiger Jodwasserstoffsäure ist namentlich mit Rücksicht auf die Opiumalkaloide studirt worden.

Die Bereitung und Verdünnung der Reagentien und die Versuchsbedingungen und Vorsichtsmaassregeln sind mit Sorgfalt angegeben; ich muss mich aber damit begnügen die für toxikologische Chemie sich Interessirenden auf diese reichhaltige Abhandlung hingewiesen zu haben. — Im Ausschluss an die Studien über Opiumalkaloide bespricht dann Selmi die bekannte Schwierigkeit Morphin aus Gehirn und Eingeweiden abzuscheiden und mit Sicherheit zu erkennen (auch Gazz. chim. 1875, S. 396), sobald das Alkaloid nur in geringer Menge vor-

¹⁾ Vgl. hierzu S. 151 dieses Heftes.