

fluss der Bewaldung auf die Auswaschung des Bodens ist es von Interesse, dass auf einen Hectar eines nahe dabei gelegenen Waldbodens nur 8586 Cub.-M. Regenwasser gelangten, dass dagegen im jährlichen Durchschnitt der Wiesenboden etwa  $4\frac{1}{2}$  Mal mehr Wasser abdunsten lässt als der Waldboden, so aber, dass letzterer dennoch mehr Wasser zurückhält als ersterer.

F. Selmi (Berichte der Accad. des lincei) hat, mit Rücksicht auf den Nachweis des Atropins in Vergiftungsfällen, dessen Zersetzung in Berührung mit sich zersetzenden thierischen Substanzen eingehender studirt. Die Zersetzungsprodukte sind verschieden, je nachdem sie sich in sauren oder in ammoniakalischen Massen bilden und die Zersetzung mittelst Baryt (dessen Selmi sich bei der ihm eigenthümlichen Abscheidungsmethode bedient) ist verschieden von der durch Ammoniak bewirkten. Es gelang nicht kleinere Mengen von Atropin mit seinen charakteristischen Reactionen abzusondern, noch mit jodirter Jodwasserstoffsäure oder mit Pikrinsäure krystallinische Produkte zu erhalten. Nichts desto weniger lasse sich das Atropin an dem bei dem Verdampfen an der Luft auftretenden Geruch nach Weissdornblüthen erkennen, welcher Geruch bei Sauerstoffabschluss nicht auftritt. Das intensiv bittere Aetherextract bewirkt Vergiftungserscheinungen, von Erweiterung der Pupille begleitet.

#### 99. A. Henninger, aus Paris, 29. Februar 1876 <sup>1)</sup>.

Akademie, Sitzung vom 10. Januar.

Hr. Berthelot hat die Umwandlung des Aldehyds in Essigsäure thermisch untersucht und verwerthet hierzu die Oxydation des Aldehydes in der Kälte durch saures Kaliumpermanganat, welche bei Beobachtung einiger Vorsichtsmaassregeln ganz vollständig ist (siehe diese Ber. VIII, p. 1596).  $C_2H_4O$  (gelöst) + O (Gas) =  $C_2H_4O_2$  (gelöst), entwickelt + 66.8 Cal.

Hr. Berthelot hat ferner die Auflösungsstönung des Aldehyds in Wasser, die Verdampfungswärme desselben Körpers bestimmt und alsdann obige Gleichung in folgende umrechnen können:

$C_2H_4O$  (Gas) + O (Gas) =  $C_2H_4O_2$  (Gas) entwickelt + 70.0 Cal.

Theoretisch kann man ausserdem noch viele Folgerungen ableiten.

$C_2$  (Diamant) +  $H_4$  + O =  $C_2H_4O$  (Gas) entwickelt + 40 Cal.

$C_2H_4O$  (Gas) +  $O_3$  =  $2CO_2$  +  $2H_2O$  (Gas) entwickelt + 266 Cal.

Hr. Berthelot hat weiter die bei der Verbindung des Amylens mit HJ, HBr, HCl freiwerdende Wärme direct gemessen.

<sup>1)</sup> Durch Krankheit des Correspondenten sind diese Berichte so verspätet.

$C_5 H_{10}$  (flüssig) + H J (Dichte 1.98) entwickelt + 1.7 Cal.

$C_5 H_{10}$  (flüssig) + H Br (Dichte 1.79) entwickelt + 0.8 Cal.

$C_5 H_{10}$  (flüssig) + H Cl (Dichte 1.20) entwickelt + 0.95 Cal.

Die Verdampfungswärme des Amylens wurde zu 5.25 Cal. gefunden und mit Hülfe dieses Werthes folgende Gleichungen berechnet.

$C_5 H_{10}$  (Gas) + H J (Gas) =  $C_5 H_{11}$  J (flüssig) entwickelt + 22.9 Cal.

- - + H Br - =  $C_5 H_{11}$  Br - - + 20.5 -

- - + H Cl - =  $C_5 H_{11}$  Cl - - + 20.0 -

Die directe Vereinigung von gasförmigen Aethylen und flüssigem Brom zu flüssigem Bromäthylen macht + 29.3 Cal. frei.

Hr. Ad. Chatin hatte vor ungefähr 20 Jahren die Gegenwart minimaler Mengen Jods in den meisten Körpern, Gebilden etc. unseres Erdballs (Gewässern, Pflanzen, Thieren, Bodenarten, Mineralien, Schwefel, Phosphor, Eisen, Blei etc.) und auch in den Aërolithen nachgewiesen. Er hatte ferner gefunden, dass das Jod ein stetiger Begleiter des Eisens ist. Diese Angaben wurden im Anfange von verschiedenen Seiten heftig bestritten; es wird jedoch heute fast allgemein angenommen, dass das Jod in der That ein sehr weit verbreiteter Körper ist.

Hr. Chatin beschreibt, um mehreren Anfragen zu genügen, zum Ueberflusse die Einzelheiten des Verfahrens, welches er zur Auffindung sehr geringer Mengen Jods anwendet; dasselbe besteht wesentlich darin, dass er das Metalloïd durch Zusatz überschüssigen reinen Kaliumbicarbonats fixirt, eindampft und das sich in den letzten Tropfen Mutterlauge ansammelnde Jodkalium mit reinem Alkohol von der grössten Menge der fremden Salze trennt, die mit ihrem Volumen Wasser versetzte Alkohollösung eindampft, den Tropfen rückständiger Lösung in 3—4 Theile theilt, und in dem einen das Jod mit Chlorpalladium, in den anderen mit Stärke und Salpetersäure oder Schwefelsäure aufsucht.

Hr. Lecoq de Boisbaudran hat das Spectrum seines neuen Metalls, des Galliums, genauer untersucht. Dasselbe scheint in der That nur aus zwei Linien zu bestehen, wenigstens konnte bei der Concentration der Lösungen, welche bis jetzt zur Verfügung standen, keine dritte beobachtet werden. Die Linie  $\alpha$  (Wellenlänge 417.0) ist schmal, stark glänzend, sie ist für das Gallium charakteristisch. Die Linie  $\beta$  (Wellenlänge 403.1) ist ebenfalls schmal, aber bedeutend schwächer als  $\alpha$ .

Um den Samen der Zuckerrübe zu ernten, pflanzt man bekanntlich im Frühjahr Rüben des vorhergehenden Jahres. Der in der Rübe enthaltene Zucker verschwindet, wie man weiss, während dieser zweiten Periode ihres Lebens.

Hr. B. Corenwinder hat dieses Verschwinden des Zuckers genauer verfolgt und sich hauptsächlich die Frage gestellt, welche

Verwerthung findet das Kohlenhydrat? Er schliesst aus seinen Versuchen

1) die frisch gepflanzte Samenrübe verliert im Anfange eine gewisse Zuckermenge, welche zur Entwicklung und Nahrung der ersten Blättchen dient.

2) Von diesem Zeitpunkte an, bis zu dem Momente, wo die ersten Rudimente des Samenkorns erscheinen, bleibt der Zucker in der Wurzel; es ist daher wahrscheinlich, dass der zur Bildung der Blätter und Stengel, welche sich sehr üppig entwickeln, erforderliche Kohlenstoff fast ausschliesslich der Atmosphäre entnommen wird.

3) Endlich von dem Momente an, wo die Samenkörner erscheinen, nimmt der Zucker rasch in der Rübe ab und ist bei der Reife der Körner vollkommen verschwunden. Die Rübe enthält alsdann ferner keine Phosphorsäure mehr, während sich andererseits die Alkalien in ihr angehäuft haben.

Akademie, Sitzung vom 17. Januar.

Hr. Berthelot hat die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf einige Kohlenwasserstoffe vom thermischen Standpunkte aus untersucht.

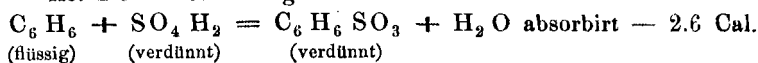
Benzol. Dieser Kohlenwasserstoff löst sich in der Kälte in rauchender Schwefelsäure und bildet hauptsächlich Benzolsulfosäure, sehr wenig Benzoldisulfosäure und wechselnde Mengen Sulfobenzid. Die in der Kälte nach kurzer Zeit in Verbindung eingetretene Schwefelsäuremenge überschreitet nicht die Menge des in der rauchenden Säure enthaltenen Anhydrids. Wenn man Benzol und rauchende Schwefelsäure in solchen Mengen anwendet, dass nach dem Versuche noch ein merklicher Ueberschuss von Anhydrid in der Lösung bleibt, so entsteht nur sehr wenig Sulfobenzid. Lässt man dagegen umgekehrt überschüssiges Benzol auf die rauchende Säure einwirken, so bilden sich grosse Mengen Sulfobenzid (bis zu  $\frac{1}{3}$  des in Sulfverbindungen verwandelten Benzols).

Hr. Berthelot hat nun in einem etwas weiten, verschliessbaren und dünnwandigen Glasrohre, welches sich in einem Wassercalorimeter befand, bekannte Mengen rauchende Schwefelsäure auf Benzol einwirken lassen und die entwickelte Wärme gemessen; nach ungefähr 10 Minuten wird das Glasrohr zertrümmert, das Reactionsprodukt mit dem Calorimeterwasser vermischt und die neue Wärmetönung ermittelt. Endlich lässt man die Flüssigkeit klar werden (es setzt sich Sulfobenzid in kaum wägbarer Menge ab) nimmt ihre Dichte und bestimmt durch Titration die Menge der in Verbindung getretenen Schwefelsäure.

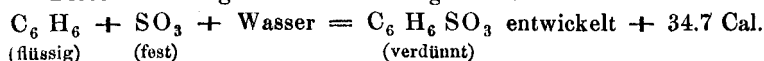
Die bei der Auflösung von Benzol in rauchender Schwefelsäure stattfindende Wärmetönung ist durchaus nicht constant, sondern variirt

mit den Mengen der beiden Körper; man kann daher keinen Schluss daraus ziehen, die gewonnenen Zahlen gestatten jedoch die Wärmetönung zu berechnen, welche bei der hypothetischen Verbindung von Benzol mit verdünnter Schwefelsäure zu gelöster Benzolsulfosäure stattfinden würde.

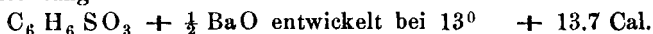
Hr. Berthelot hat gefunden:



Diese Gleichung kann man in folgende umrechnen:

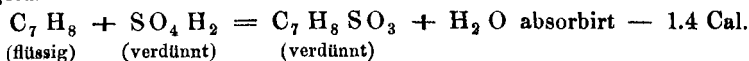


Ferner hat Hr. Berthelot einige thermische Constanten der benzolsulfosauren Salze bestimmt; die Auflösungstönung des krystallisirten und wasserfreien Natrium- und Bariums Salzes und die Neutralisationstönung der freien Säure:

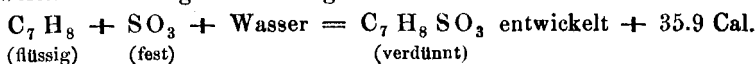


Diese Werthe stimmen mit der Neutralisationstönung der starken Säuren (H Cl, NO<sub>3</sub> H) überein.

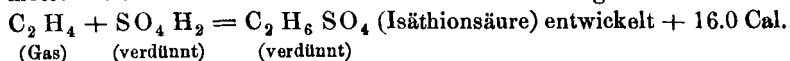
Toluol. Für diesen Kohlenwasserstoff wurden folgende Werthe gefunden:



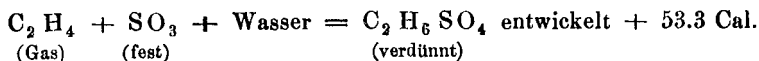
welche Gleichung man in folgende umwandeln kann:



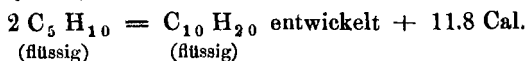
Aethylen. Bei der Absorption des Aethylengases durch rauchende Schwefelsäure werden + 31.6 Cal. entwickelt; es bilden sich dabei mehrere Säuren und um das Ganze auf einen bestimmten Endzustand zurückzuführen hat Hr. Berthelot das Absorptionsrohr im Calorimeter zertrümmert und die neue Wärmeentwicklung bestimmt.



oder in anderer Form:



Amylen. Reines Schwefelsäurehydrat (14 Thl.) verwandelt bei 13<sup>0</sup> das Amylen (1 Thl.) glatt in Diamylen.



Hr. A. Müntz hat das Drehungsvermögen des unkrystallisirbaren und reducirenden Zuckers, welcher die Saccharose in dem rohen Zucker begleitet, ermittelt. Es ist natürlich kaum möglich, aus der syrup-

artigen Flüssigkeit, welche mit der Zeit von dem Rohzucker abtropft, diesen reducirenden Zucker zu isoliren. Hr. Müntz hat das Drehungsvermögen indirect aus dem Gehalte des Syrups an Saccharose und an reducirendem Zucker und aus der Rotation des Gemenges berechnen müssen. Es fand, dass das Drehungsvermögen des reducirenden Zuckers entweder sehr klein oder sehr gross, und alsdann immer grösser als dasjenige des Invertzuckers ist. Die gefundenen Zahlen liegen zwischen  $0.2^{\circ}$  und  $5.3^{\circ}$ , und andererseits zwischen  $28.3^{\circ}$  und  $37.1^{\circ}$ .

Wenn das Drehungsvermögen klein ist, was in den meisten Fällen stattfindet, so kann man entweder annehmen, dass der reducirende Zucker aus einem Gemenge von links- und rechtsdrehendem Zucker besteht, oder dass er eine wirklich inactive Glucose darstellt. Hr. Müntz hält die letzte Hypothese für wahrscheinlich, denn aus aufbewahrtem Zuckerrohr hat er eine auf das Licht unwirksame nicht krystallisirbare Glucose isoliren können. Die Saccharose erleidet folglich im Zuckerrohr mit der Zeit eine Veränderung, wobei sich kein Invertzucker, sondern eine inactive Glucose bildet. Dieselbe gährt langsam, in keinem Momente der Gährung zeigt die Flüssigkeit Circularpolarisation. Das alte Zuckerrohr enthält ferner Mannit, welcher in der frischen Pflanze nicht existirt.

Die HHrn. A. Girard und Laborde haben ähnliche Versuche über verschiedene Produkte der Zuckerindustrie gemacht und sind im Allgemeinen zu demselben Resultate, wie Hr. Müntz gelangt; nach ihren Versuchen ist der unkrystallisirbare und reducirende Zucker, welcher die Saccharose in dem Rohrzucker, in den Melassen der Zuckerfabriken und in den Melassen der Raffinerien begleitet, optisch inactiv, denn er übt keinen störenden Einfluss auf die Resultate der optischen Zuckeranalyse aus.

Hr. G. Salet beschreibt seine Versuche über das primäre Spectrum des Stickstoffs (siehe unten).

Hr. Fr. Landolph hat seine Versuche über die Anisessenz (siehe diese Ber. VIII, S. 1193) fortgesetzt und hat alkoholisches Kali bei  $185^{\circ}$  auf den Aniscampher einwirken lassen und einen bei  $198^{\circ}$ , in feinen, concentrisch gruppirten bei  $18-19^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirenden Körper enthalten, dessen Zusammensetzung sich der Formel  $C_{10}H_{18}O$  nähert.

Fünffach Chlorphosphor wirkt erst in der Wärme auf Anisessenz ein, es entwickelt sich nur wenig Salzsäure. Destillirt man nach 5—6 Stunden das Produkt, so entweichen Ströme von Salzsäure und man erhält nach Waschen mit Natron und nach mehreren Destillationen eine bei  $228-230^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, die bei  $-3^{\circ}$  erstarrt. Sie enthält  $C_{10}H_{11}ClO$ , ist also einfach gechlorte Anisessenz; Dichte bei  $20^{\circ} = 1.191$ . Alkoholisches Kali verwandelt diesen Körper, ähn-

lich wie die Anisessenz, in zwei Condensationsprodukte, von denen das eine  $C_{16}H_{20}O_3$  bei  $268-270^{\circ}$  siedet und bei  $-38^{\circ}$  noch nicht erstarrt. Das zweite Condensationsprodukt ist ein flüssiges Phenol.

Hr. Landolph hat endlich das Acetylderivat des zweiten Condensationsproduktes der Anisessenz  $C_{14}H_{16}O_3$  dargestellt, dasselbe bildet ein rothgelbes Harz, welches bei  $40^{\circ}$  schmilzt und bei der Analyse der Formel  $C_{16}H_{18}O_3$  entsprechende Zahlen ergeben hat.

Hr. J. J. Coquillion giebt weitere Details über die Bildung des Anilinschwarzes bei der Electrolyse und zeigt, dass die Bildung des Farbstoffes auch dann stattfindet, wenn man sich absolut metallfreier Kohlenelectroden bedient.

Das Anilinschwarz aus Anilinsulfat oder Chlorhydrat löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer schwarzvioletten Flüssigkeit; Wasser schlägt aus der Lösung grünliche Flocken nieder, welche durch Neutralisation der freien Säure wieder schwarze Farbe annehmen.

Anilinarseniat und -phosphat liefern viel schwieriger Anilinschwarz.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 21. Januar.

In meiner letzten Correspondenz habe ich vergessen der Wahl eines dritten Vice-Präsidenten, des Hrn. G. Salet, zu erwähnen.

Hr. Weppen hat vor ungefähr einem Jahre (diese Ber. VIII, S. 523) die Resultate einer Untersuchung des Hrn. Terreil über die Bildung des Kermes bestritten und namentlich behauptet, dass reines Kali ebenfalls zur Kermesbereitung verwendet werden könne. Hr. Terreil hat nun seine früheren Versuche wiederholt und vollkommen bestätigt. Ich will kurz die Hauptpunkte von neuem hervorheben.

Chemisch reines Kaliumcarbonat, aus reinem Kaliumsulfat, reinem Baryhydrat und Einleiten reiner Kohlensäure bereitet, löst in der Hitze keine Spur Schwefelantimon auf, liefert natürlich beim Erkalten keinen Kermes. Wenn eine Potasche Kermes giebt, so enthält sie Natron, dessen Menge der gebildeten Kermesmenge proportional ist.

Hr. Terreil glaubt, dass Hr. Weppen nicht vollkommen natronfreie Potasche angewendet hat, und macht auch dieselbe Voraussetzung für das Baryhydrat und Strontianhydrat, welche nach Weppen und im Gegensatze zu den Versuchen des Hrn. Terreil Kermes zu geben im Stande wären.

Hr. Tscherniak spricht über das Dichloräthylamin; eine Abhandlung über diese Untersuchung ist schon in diesen Berichten erschienen.

Hr. Ant. Guyard beschreibt ein Verfahren, welches er zur Gewinnung des Silbers auf nassem Wege, aus dem so kieselsäurereichen Mineral von Utah anwendet. Letzteres enthält 80—90 pCt.  $SiO_2$  und 2.3—2.5 Kg. Silber per Tonne, das Silber ist in der Form von

Chlorsilber, wahrscheinlich von Halbchlorsilber vorhanden, denn es wird erst nach Behandeln mit nascirendem Chlor in Kochsalz löslich. Das Verfahren, welches Hr. Guyard zur Gewinnung im Grossen vorschlägt, ist gerade auf diese Reaction gegründet.

Hr. Guyard legt ferner eine Analyse der Rückstände der Natriumfabrikation, sowie eine Analyse eines Kalkes, welcher zur Reinigung des Gases gedient hat, vor.

Hr. Miquel hat die Einwirkung des Ammoniakgases auf die vor kurzem von ihm erhaltenen Sulfoeyanate des Acetyls und Benzoyls studirt und gefunden, dass diese Aether sich direct mit Ammoniak zu Acetyl- und Benzoylsulfoharnstoff vereinigen, folglich keine eigentliche Sulfoeyanate sind, sondern in die Klasse der Sulfocarbimide (sog. Senföle) gehören.

Hr. P. Schützenberger hat seine langwierigen Untersuchungen über die Spaltungsprodukte der Proteinstoffe fortgesetzt und studirt heute in Gemeinschaft mit Hrn. A. Bourgeois die Zersetzung der gelatinartigen Körper, Ichtyocoll, Osseïn, Gelatin und Chondrin durch Barythydrat.

Wie bei den eigentlichen Albuminkörpern stehen der als Ammoniak freiwerdende Stickstoff und die gebildete Kohlensäure und Oxalsäuremenge in dem Verhältniss von 2:1, d. h. sie stammen von der Hydratation von Harnstoff und Oxamid ab.

Die Elementarzusammensetzung des totalen Amidogemisches ist für Ichtyocoll, Osseïn und Gelatin dieselbe; das Verhältniss zwischen den Stickstoff und Sauerstoffatomen ist 1:2; das Gemisch enthält daher nur Amidosäuren der Reihen  $C_nH_{2n+1}NO_2$  und  $C_nH_{2n-1}NO_2$  und keine sauerstoffreicheren Säuren. Das Verhältniss zwischen den Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen ist fast 1:2, in dem Gemisch finden sich folglich fast gleiche Mengen der gesättigten und ungesättigten Amidosäure vor.

Bei dem Chondrin liegen die Sachen anders, das Verhältniss zwischen den Stickstoff und Sauerstoffatomen ist 1:2.57 was auf die Gegenwart der Säuren  $C_nH_{2n-1}NO_4$  hindeutet. Andererseits ist das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Stickstoff kleiner als 1:2.

Die directe Analyse der verschiedenen Amidogemische hat diese aus der Zusammensetzung gezogenen Folgerungen bestätigt.

Das Amidogemisch aus Ichtyocoll, Osseïn und Gelatin enthält:

Glycocoll 20—25 pCt.,

Alanin,

Butalanin,

Spuren Glutaminsäure,

Amidosäuren  $C_nH_{2n-1}NO_2$  ( $n = 5$  und  $6$ ) über 50 pCt.

Das Amidogemisch aus Chondrin enthält fast kein Glycocoll, dagegen Alanin, Butalanin, höhere Homologe, die entsprechenden Amido-

säuren der Reihe  $C_n H_{2n-1} NO_2$  und Säuren der Reihe  $C_n H_{2n-1} NO_4$ .

Die Anzahl Moleküle Wasser, welche der gelatinartige Körper fixirt, ist kleiner als die Anzahl der Stickstoffatome.

Hr. Schützenberger hat nach dem Erhitzen von Wasser mit Schwefelkohlenstoff auf  $200^0$  in den erkalteten Röhren meist Krystalle beobachtet, welche nach Oeffnen der Röhren langsam verschwanden.

Hr. Schützenberger hat das Studium dieser Krystalle begonnen, welche man auch durch starkes Abkühlen einer Mischung von Schwefelwasserstoff- und Schwefelkohlenstoffdampf bereiten kann.

Hr. Schuster hat im Jahre 1872 behauptet, dass der Stickstoff aufhört das characteristische primäre Spectrum zu geben, wenn man ihn mit Natrium im Geissler'schen Rohre erhitzt. Er hat das primäre Spectrum (Linienpectrum); welches man alsdann erhält beschrieben und dasselbe als dem reinen Stickstoff angehörend ausgegeben; das primäre Spectrum gehört seiner Meinung nach einem Oxyde des Stickstoffs an, welche durch das Alkalimetall zerstört wird.

Kurze Zeit nach der Veröffentlichung der Versuche Schusters haben sich Zweifel über ihre Richtigkeit, oder vielmehr ihre richtige Deutung erhoben, und Hr. G. Salet hat neuerdings eine ganze Reihe Versuche angestellt, aus denen mit Bestimmtheit die Unrichtigkeit der Folgerungen Schusters hervorgeht.

Hr. Salet beweist, 1) dass man das primäre Spectrum des Stickstoffs auch bei Gegenwart erhitzten Natriums erzeugen kann; 2) dass das Verschwinden des Stickstoffspectrums durch das Verschwinden des Stickstoffs selbst bedingt ist, welcher unter dem Einfluss der electricischen Entladung vollkommen durch Natrium absorbirt wird; 3) dass nach Absorption des Stickstoffs, das Geissler'sche Rohr in der Kälte überhaupt kein Spectrum mehr liefert und den Funken nicht mehr durchlässt. In der Hitze zeigt das Rohr ein Linienpectrum, das dem Natrium angehört. Die von Schuster beschriebenen Linien fallen in der That fast alle mit den Linien zusammen, welche Natriumdampf im Geissler'schen Rohre zeigt.

Ich kann leider hier die sinnreichen Versuche nicht beschreiben, welche Hr. Salet zur Lösung der Frage erdacht hat, und auch nicht die mannigfaltigen Schwierigkeiten, welche er zu überwinden hatte, erwähnen; ich will jedoch zwei Punkte etwas näher berühren. Es ist schwierig wasserstoffreies Natrium zu erhalten, man muss das Metall lange im luftleeren Raume kochen lassen um alles Gas auszutreiben. Hr. Salet hat die Absorption des Stickstoffs durch Natrium bei Einwirkung der Electricität direct festgestellt; es bildet sich dabei ein schwarzbrauner Körper, welcher mit Wasser Ammoniak liefert.

Hr. Wurtz legt der Gesellschaft eine Arbeit des Hrn. van't Hoff über die Identität des Styrols und Cinnamols vor; eine Notiz über diese Untersuchungen ist schon in den Berichten erschienen.



Hr. Ch. Friedel hat Gelegenheit gehabt den Gastaldit, ein neues von Strüver entdecktes und von Cossa analysirtes Mineral mit dem Glaucophan von Syra und von Neu-Caledonien zu vergleichen, und gefunden, dass der Gastaldit nur durch die Dimension der Krystalle von dem Glaucophan differirt. Beide verhalten sich gleich bei den Versuchen auf trockenem Wege, besitzen denselben Dichroismus, dieselben optischen Eigenschaften, und denselben Prismenwinkel, der sich demjenigen der Hornblende nähert.

Die Differenzen, welche die Analyse ergeben hat, können sich durch Beimischung fremder Mineralien erklären; die Analysen müssen vergleichsweise mit beiden Mineralien und mit gut gesonderten Stoffen wiederholt werden.

Akademie, Sitzung vom 24. Januar.

Erhitzt man nach den Versuchen der HHrn. H. St. Claire Deville und Debray in einem Schiffchen Cyankalium mit Platinschwamm auf 500—600° und führt gleichzeitig in den kälteren Theil des Rohres warmes Wasser ein, so dass die Atmosphäre sich mit Wasserdampf anfüllt, so entwickelt sich Wasserstoff mit 4—12 pCt. Kohlenoxyd gemengt, und es bildet sich Platincyankalium



Die Verfasser zeigen, dass diese Reaction exothermisch ist.

Eine siedende Cyankaliumlösung greift das Platin an; es entwickelt sich reines Wasserstoffgas und es entsteht Platincyankalium.

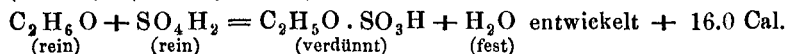
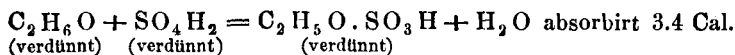
Cyanquecksilber wird durch Platin nicht zersetzt; setzt man etwas Cyankalium hinzu, so scheidet sich augenblicklich Quecksilber aus.

Hr. Berthelot hat die Reaction der Schwefelsäure auf die Alkohole thermisch untersucht und dabei folgende Zahlenresultate erhalten:

- I.  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O} + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{SO}_4\text{H} + \text{H}^2\text{O}$   
           (verdünt)           (verdünt)           (verdünt)
- II. Lösungswärmen von  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$  im 100—120fachen Gew. Wasser
- III.  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O} + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$   
           (rein)           (rein)           (verdünt)           (flüssig)

	I.	II.	III.
Methylalkohol . . . . .	— 5.1 Cal.	+ 2.0 Cal.	+ 13.8 Cal.
Aethylalkohol . . . . .	— 4.7 -	+ 2.54 -	+ 14.7 -
Propylalkohol . . . . .	— 4.05 -	+ 3.05 -	+ 15.9 -
Isopropylalkohol . . . . .	— 3.3 -	+ 3.45 -	+ 17.1 -
Isobutylalkohol . . . . .	— 2.2 -	+ 2.88 -	+ 17.6 -
Amylalkohol . . . . .	— 0.2 -	+ 2.80 -	+ 19.5 -
Glycerin . . . . .	— 3.2 -	+ 1.51 -	+ 15.2 -

Die Wärmemenge, welche bei der Vereinigung der Alkohole mit Schwefelsäure frei werden (Reaction III) sind wenig verschieden, sie nehmen langsam mit der Anzahl Kohlenstoffatome des Alkohol zu. Propylalkohol und Isopropylalkohol unterscheiden sich nur wenig. Lässt man rauchende Schwefelsäure auf Alkohol einwirken, so entsteht neben Aethylschwefelsäure eine beträchtliche Menge Isäthionsäure; bestimmt man das Verhältniss zwischen beiden, so lässt sich aus der beobachteten Totalwärme, die Bildungswärme der Isäthionsäure berechnen. Hr. Berthelot fand auf diese Weise:



Hr. E. Jaquemin beschreibt folgenden Versuch. Taucht man Wolle in eine heisse, ammoniakalische Fuchsinlösung, welche bekanntlich fast farblos ist, so färbt sich die Wolle roth, Hr. Jaquemin wird die Ursache dieser Thatsache näher untersuchen.

Einer Arbeit der HHrn. Schützenberger und Bourgeois über die gelatinartigen Körper habe ich oben schon Erwähnung gethan.

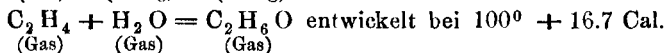
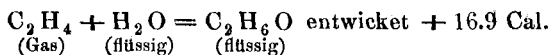
Hr. E. Tisserand bespricht den Einfluss der Kälte auf die Absonderung des Rahmes von der Milch und auf die Qualität der verschiedenen Produkte, welche die Milch liefert. Die Kälte soll in jeder Beziehung günstig wirken.

Hr. Salet beschreibt die Spectren des Natriums und Kaliums in Geissler'schen Röhren.

#### Akademie, Sitzung vom 31. Januar.

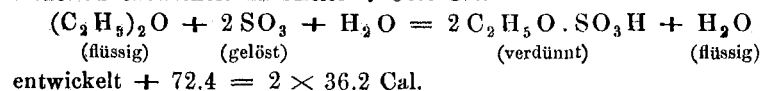
Hr. Berthelot bespricht heute die Bildung einiger Alkohole und des Aethers.

Aus der Bildungswärme der Isäthionsäure, aus Aethylen und aus Alkohol andererseits, lässt sich die Bildungswärme des Alkohols berechnen:

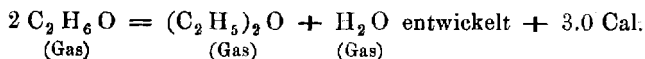
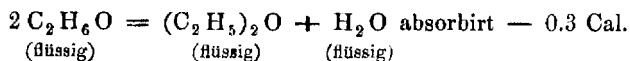


Die Bildung des Alkohols aus Aethylen, Schwefelsäure und Wasser entwickelt ebenfalls Wärme.

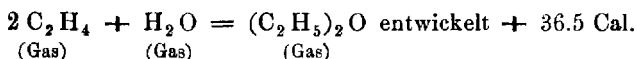
Aether giebt mit rauchender Schwefelsäure Isäthionsäure; diese Reaction entwickelt im Mittel + 30.0 Cal.



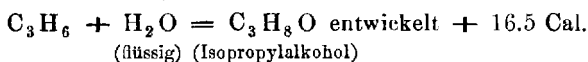
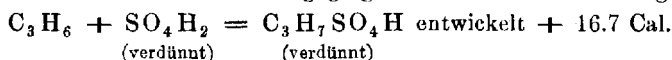
Daraus kann man die Bildungswärme des Aethers aus Alkohol ableiten:



Man kann ferner berechnen:



Hr. Berthelot hat endlich die Bildung des Isopropylalkohols aus Propylen und Schwefelsäure thermisch untersucht, ist aber auf verschiedene Schwierigkeiten gestossen, welche die Resultate etwas unsicher machen. Dazu gehört besonders die theilweise Polymerisation des Propylens bei der Absorption des Gases durch Schwefelsäure; es wurden ungefähr 33 pCt. polymerisirt, so dass also nur 66 pCt. als Sulfosäure in Lösung gingen. Als annähernd kann gelten:



Die Vereinigung von Wasser mit Propylen entwickelt, wie man sieht, fast dieselbe Wärmemenge, wie die Verbindung von Aethylen mit Wasser.

Nach Versuchen von Hrn. G. Witz kann man Quecksilber in einer Kältemischung bestehend aus gleichen Theilen lockeren Schnees und auf  $-18^\circ$  abgekühlter, gewöhnlicher Salzsäure leicht zum Gefrieren bringen.

Hr. Fr. Goppelsröder beschreibt Versuche über die Electrolyse der Anilinsalze und über die dabei erhaltenen Farbstoffe, welche aus Gemengen von Anilinschwarz mit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslichen, gefärbten Körpern bestehen. Er beschreibt ferner die Eigenschaften und das Verhalten des auf electrolytischem Wege gewonnenen Anilinschwarzes.

Hr. Musculus hat früher ein Reagenspapier auf Harnstoff beschrieben, welches aus mit Harnferment getränktem Curcumapapier besteht; ein solches Papier färbt sich in einer harnstoffhaltigen Flüssigkeit nach einiger Zeit braun. Heute giebt er eine nähere Beschreibung des Harnfermentes, welches er aus dem schleimigen, ammoniakalischen Harn an Blasencatarrh leidender Kranken durch Alkohol direct niederschlägt. In dem gewaschenen Niederschlage können mit dem Mikroskope keine morphologischen Gebilde nachgewiesen werden, ein Beweis, dass das Harnferment nicht zu den geformten Fermenten gehört.

Das durch Alkohol niedergeschlagene und getrocknete Ferment hat nichts an seiner Wirksamkeit eingebüsst; es ist in Wasser löslich und die Lösung kann filtrirt werden. Essigsäure fällt es aus dieser

Lösung, verändert es aber tief, denn es ist alsdann unwirksam geworden; alle Säuren, selbst in sehr verdünntem Zustande zerstören das Ferment augenblicklich.

Hitze zerstört es ebenfalls leicht; selbst in trockenem Zustande widersteht es nicht  $80^{\circ}$ .

Das Harnferment ist, wie man sieht, ein lösliches Ferment und verhält sich wie Diastase, Ptyalin etc.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 4. Februar.

Hr. M. Nevole hat das bei  $148^{\circ}$  siedende Butylenbromid durch Kochen mit einer Lösung von Kaliumcarbonat in das entsprechende Butylglycol übergeführt. Dasselbe siedet gegen  $180^{\circ}$ .

Hr. Nevole theilt sodann die ersten Resultate einer in Gemeinschaft mit Hrn. Tscherniak begonnenen Untersuchung über die Verwandlung des Cyanäthylens in ein Butylglycol mit. Sie bereiten das Cyanäthlen in der bekannten Weise, haben jedoch die Reinigung bedeutend vereinfacht, indem sie das Rohprodukt direct der Destillation im luftverdünnten Raume unterwerfen. Man erhält den Körper sofort rein in Gestalt einer weissen, amorphen, bei  $54.5^{\circ}$  schmelzenden Masse; das Simpson'sche Produkt war noch unrein, denn es besass eine gelbe Farbe und schmolz schon bei  $37^{\circ}$ . Sie sind soeben mit der Hydrogenation des Cyanäthylens beschäftigt und werden bald Weiteres über das entstehende Butylendiamin mittheilen.

Hr. A. Le Bel macht einige kritische Bemerkungen über die Arbeit des Hrn. B. Bakhoven über die Amylalkohole. Letzterer Chemiker will aus dem Fuselöl einen rechtsdrehenden Amylalkohol isolirt haben und zwar nach zwei verschiedenen Methoden, welche nach Le Bel Widersprüche enthalten.

Durch mehrfach wiederholte Destillation des Alkohols über Natronhydrat steigt der Siedepunkt nicht auf  $133-134^{\circ}$ , wie Hr. Bakhoven behauptet; Chapman und der Verfasser haben niemals etwas ähnliches beobachtet; letzterer hat jedoch dargethan, dass bei diesen wiederholten Destillationen sich Amyläther bildet, welcher vielleicht die Ursache der Rechtsdrehung und des höheren Siedepunktes des Produktes von Bakhoven ist.

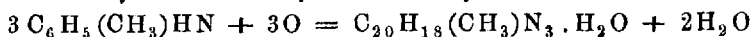
In der zweiten Methode wird Amylalkohol von  $125-135^{\circ}$  übergehend (also sehr unrein) mit bestimmten Mengen Schwefelsäure vermischt; die Flüssigkeit soll sich nach einiger Zeit in 2 Schichten trennen, welche die beiden isomeren, rechts- und linksdrehenden Alkohole enthalten sollen. Hrn. Le Bel ist es nicht gelungen, diesen Versuch zu wiederholen.

Der rechtsdrehende Alkohol von Bakhoven, wenn er existirt, was bis jetzt zweifelhaft ist, wäre ein fünfter Amylalkohol, während

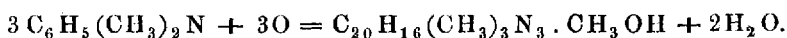
die Theorie nur vier voraussieht, welche alle bekannt sind. Er kann nicht der rechtsdrehende, dem linksdrehenden entsprechende isomere Alkohol sein, denn er besitzt weder dieselben physikalischen noch chemischen Eigenschaften.

Hr. Delachanal zeigt der Gesellschaft ein Modell des Apparates, welchen er mit Hrn. Mermet zur leichten und continuirlichen Erzeugung der Funkenspectren construirt hat, vor.

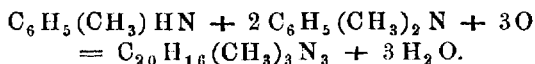
Die HH. E. Willm und Ch. Girard berichten über einige Metamorphosen der methylirten Rosaniline. Bekanntlich hat Hr. Hofmann Monomethylrosanilin (sehr rothes Violett) durch Oxydation des Methylanilins durch Chlorkupfer dargestellt und auf ähnliche Weise aus Dimethylanilin Trimethylrosanilinmethylat erhalten:



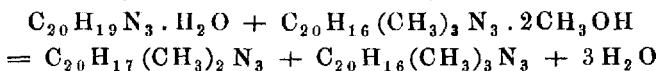
und



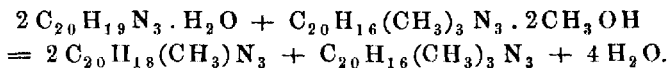
Ein Gemenge von Methyl- und Dimethylanilin könnte hiernach Trimethylrosanilin erzeugen, was der Versuch in der That bestätigt hat.



Dasselbe Resultat wird erhalten, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Rosanilin (1 Mol.) in alkoholischer Lösung auf Trimethylrosanilinmethylat einwirken lässt. Die frische Lösung ist blau, wird jedoch nach und nach immer röther und erreicht endlich einen roth-violetten Ton; sie enthält alsdann Mono-, Di- und Trimethylrosanilin, aber keine Methylate (Ammoniumverbindungen) mehr.



und



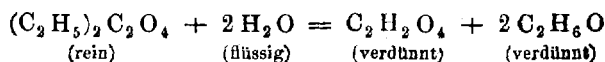
Aus diesen Versuchen ersieht man, wie beweglich die äusseren Methylgruppen (Ammoniumgruppen) der Methylrosaniline sind. Eine ähnliche Wanderung des Methyls findet vielleicht auch bei den Ammoniumverbindungen des Anilins statt und die Verfasser haben das Studium des Anilins auf Dimethylanilinchlormethylat (Phenyltrimethylammoniumchlorid)  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$  begonnen.

Akademie, Sitzung vom 7. Februar.

Hr. Berthelot betrachtet heute die Bildung einiger Aether vom thermischen Standpunkte aus.

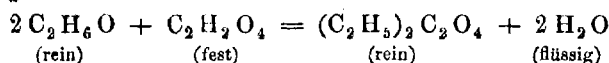
Aethyl-, sowie Methyloxalsäureäther werden in der Kälte in wenigen Minuten durch concentrirte Natronlauge vollkommen verseift. Be-

stimmt man die dabei entwickelte Wärmemenge und ermittelt man ferner die Auflösungswärme des Reactionsproduktes in Wasser, ferner die Auflösungswärme der Natronlauge und endlich die Neutralisationswärme der Oxalsäure durch Natron, so hat man alle Factoren um die Zersetzungswärme des Oxalsäureäthers durch Wasser berechnen zu können.



entwickelt + 6.58 Cal.

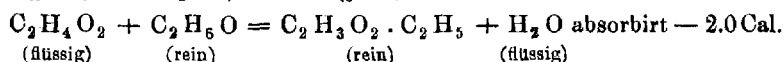
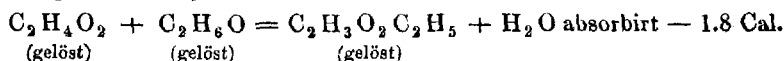
und umgekehrt



absorbirt — 3.79 Cal.

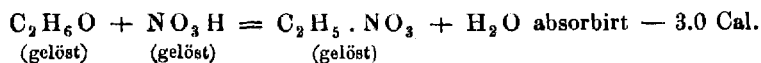
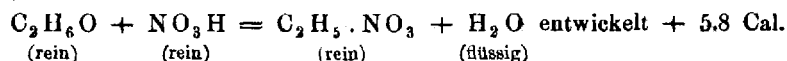
Für den Methyloxalsäureäther (fest) findet man in der ersten Reaction eine Absorption von — 0.1 Cal. und in der zweiten Reaction eine Wärmeentwicklung von + 1.6 Cal.

Die Bildungswärme des Aethylessigsäureäthers hat Hr. Berthelot aus der Reactionswärme des Chloracetyls auf absoluten Alkohol berechnet, nachdem er sich vergewissert, dass diese Reaction, welche + 9.9 Cal. entwickelt, nur Essigäther und Salzsäure liefert, welche sich einfach in dem überschüssigen Alkohol auflöst, ohne merkliche Mengen Chloräthyl zu bilden.

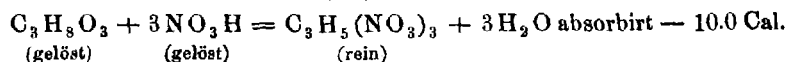
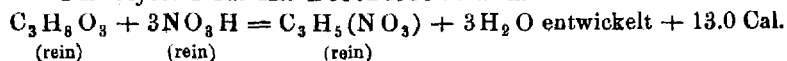


Berechnet man alles auf den Gaszustand, so ergiebt sich eine Absorption von — 6.6 Cal.

Für das salpetersaure Aethyl hat Hr. Berthelot schon früher gefunden:



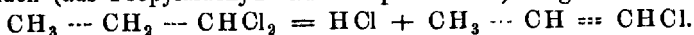
Für Glycerin hat Hr. Berthelot in ähnlicher Weise erhalten:



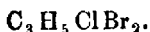
Für die Bildung des Hexanitromannits giebt Hr. Berthelot die Zahlen + 21.2 Cal. und — 17.1 Cal. (für die Reaction zwischen den gelösten Körpern).

Hr. Reboul beschreibt ein zweites gechlortes Propylen, welches

er durch Einwirkung von alkoholischem Kali bei 100° auf Chlorpropylen (aus Propylaldehyd und Phosphorchlorid) dargestellt hat.



Dasselbe siedet bei 33—35°, während das isomere aus Methylchloracetol gegen 24° destillirt. Mit Brom liefert es ein bei 177—177.5° siedendes Dibromid



Das gewöhnliche Chlorpropylen liefert unter dem Einflusse des Kalis gleichzeitig die beiden isomeren gechlorten Propylene; das Produkt besitzt keinen constanten Siedepunkt. Dieselbe Bemerkung gilt für das von Friedel und Silva aus Chlorbrompropylen bereitete Chlorpropylen, was beweist, dass das Chlorbrompropylen selbst ein Gemisch der Körper

$\text{CH}_3 \cdots \text{CHBr} \cdots \text{CH}_2\text{Cl}$  und  $\text{CH}_3 \cdots \text{CHCl} \cdots \text{CH}_2\text{Br}$  ist. Die letztere Verbindung scheint die Hauptmasse zu bilden.

Hr. A. Rosenstiehl hat versucht reines Anilin zu bereiten und ist dabei auf ganz unerwartete Schwierigkeiten gestossen; er ist nicht dahin gelangt, das Anilin von Orthotoluidin vollständig zu befreien. Weder wiederholte Krystallisation der Anilinsalze in Wasser, Alkohol oder Aether, noch die Darstellung der Base aus mit grösster Sorgfalt gereinigtem Benzol oder die Zersetzung reiner Anthranilsäure haben zu dem gewünschten Resultate geführt. Die langsame Oxydation des Anilins an der Luft scheint die beste Methode zu sein, um diese kleinen Mengen Orthotoluidin zu entfernen.

Aus diesen ungünstigen Resultaten kann man auf die Schwierigkeit schliessen, welche die Entfernung des Paratoluidins darbietet, das sich durch die Eigenschaften seiner Salze viel mehr dem Anilin nähert; leider kennt man bis jetzt noch keine empfindliche Reaction, um die Gegenwart dieses Körpers in viel Anilin nachzuweisen.

Ihr Correspondent erlaubt sich zwei kleine Bemerkungen zu machen. Hr. Darmstädter hat vor Kurzem der Gesellschaft reines krystallisirtes Glycerin vorgezeigt, dessen Taupunkt er zu + 10° angiebt. Diese Angabe ist zu niedrig, denn Ihr Correspondent hat im vergangenen Jahre ebenfalls krystallisirtes Glycerin dargestellt, aber dessen Erstarrungspunkt bei + 17° liegend gefunden. Durch theilweises Krystallisirenlassen, rasches Abpressen der Krystalle und Liegenlassen derselben auf porösen Platten in trockner Luft konnte dieser Erstarrungspunkt nicht erhöht werden (siehe diese Ber. VIII, S. 643).

Hr. Bannow hat beträchtliche Mengen krystallisirter Ameisensäure vorgezeigt und den Schmelzpunkt derselben zu + 2° angegeben. Auch dieser Punkt ist zu niedrig; die fragliche Säure enthielt wohl noch etwas Wasser. Ihr Correspondent hat nämlich schon vor mehreren Jahren Gelegenheit gehabt, eine grössere Menge reiner Amei-

sensäure (nahezu 2 Kilogramm.) zu bereiten und dieselbe sehr sorgfältig durch theilweises Krystallisirenlassen zu reinigen. Der Schmelzpunkt des Produktes lag bei  $+ 7^{\circ}$ ; sehr geringe Mengen Wasser drückten ihn sogleich bedeutend herunter. Hr. Berthelot hat für den Schmelzpunkt der reinen Ameisensäure sogar eine noch etwas höhere Zahl  $+ 8.6^{\circ}$  gefunden.

### 100. H. Hübner: Erklärung.

(Eingegangen am 6. März.)

Auf meine Abwehr in diesen Berichten (VIII, 568) hat Hr. Kolbe in Leipzig mit einer „Verständigung“ geantwortet (Journal f. pract. Chemie 1875, 426), in der er mich mit persönlichen Schmähungen überschüttet und erklärt, er vermöge meinen Erörterungen (Ann. Chem. 169, 56) nicht zu folgen.

Ich zweifle nicht an der Aufrichtigkeit der Versicherung des Hrn. Kolbe, mein wissenschaftlicher Standpunkt und meine gesellschaftlichen Gewohnheiten überheben mich aber der Aufgabe, auf diese Verunglimpfungen zu antworten.

Göttingen, den 4. März 1876.

### 101. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

#### I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

(Bd. 180, Heft 1 u. 2.)

Claisen, L. Beiträge zur Kenntniss der Condensationsproducte des Acetons (Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Bonn.) S. 1.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Tübingen, mitgetheilt von Rudolph Fittig:

1. Fittig, Rud. und Siepermann, W. Beiträge zur Kenntniss der Chinone. S. 23.

2. Mielck, Bertram. Ueber die Constitution der Terebinsäure und Brenzterebinsäure. S. 45.

3. Hempel, Carl. Ueber die Oxydationsproducte des Terpins. S. 71.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald:

Limpricht, H. Ueber die Constitution der drei Amidosulfobenzolsäuren. S. 88.

Goslich, C. Ueber die Parabromsulfobenzolsäure. S. 93.

Derselbe. Ueber die Parachlorsulfobenzolsäure. S. 106.

Kieselinsky, E. Ueber die Metachlorsulfobenzolsäure. S. 108.

Aus dem Laboratorium des Prof. V. Meyer in Zürich:

Untersuchungen über die Verschiedenheiten der primären, secundären und tertiären Nitroverbindungen. S. 111.

Meyer, Victor und Tscherniak, J. Ueber die Bromderivate der Nitropropane. S. 112.