

die Abnahme wissenschaftlicher Untersuchungen. Hr. George Mattey sprach über Gasbrenner und Gasöfen. Hr. Roscoe berichtete über seine Untersuchungen über Vanadium und dessen Verbindungen und unterstützte seinen Vertrag durch Vorzeigung zahlreicher Präparate von oft hervorragender Schönheit. Hr. Williamson sprach über die Bereitung von Stahl. Hr. Guthrie hielt einen Vortrag über Eisbildung, die Theorie, dass Wasser von $+4^{\circ}$ bis 0° eine Auflösung von Eis in Wasser sei, über Kryohydrate und Krystallisationswasser. Hr. Roberts erläuterte die Apparate, die Th. Graham bei seinen Forschungen gebraucht hat; und Hr. Hartley sprach über die in Krystallhöhlungen eingeschlossene Kohlensäure.

Auch aus den Sitzungen der übrigen Sectionen ist manches Bemerkenswerthe und für den Chemiker Wichtige mitzutheilen, was den Inhalt für einen der nächsten Briefe liefern mag.

254. A. Henninger, aus Paris, 14. Juni 1876.

Akademie, Sitzung vom 22. Mai.

Hr. J. Lefort hat die Einwirkung organischer Säuren auf die wolframsauren Alkalien studirt. Essigsäure vermag, weder in der Kälte noch unter Mitwirkung der Wärme, Wolframsäure aus diesen Salzen zu fällen; sie liefert nach den Bedingungen mehr oder weniger saure Salze. Sättigt man in der Kälte wolframsaures Natrium mit Essigsäure, so erhält man beim Eindampfen schöne Prismen von der Formel $2\text{WO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$. Fügt man umgekehrt das wolframsaure Natrium zu Essigsäure, so entsteht das in schiefen Prismen krystallisirende Salz $5\text{WO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} + 11\text{H}_2\text{O}$. Wird endlich das wolframsaure Natron tropfenweise in kochenden Eisessig eingetragen, so bildet sich ein schmieriger Niederschlag, welcher in langen Prismen krystallisiert: $3\text{WO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$.

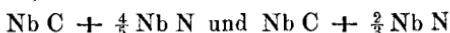
Wolframsaures Kalium verhält sich in ganz ähnlicher Weise und liefert Salze, deren Zusammensetzung sich nur durch den Krystallwassergehalt von den vorstehenden unterscheiden. Bei hinreichend langer Einwirkung der warmen Essigsäure bildet sich metawolframsaures Kalium, was bei dem Natriumsalze nicht der Fall ist.

Oxalsäure entzieht dem wolframsauren Kalium die Hälfte des Metalls. Weinsäure erzeugt ein unkristallisirbares Doppelsalz. Citronensäure endlich liefert ein in schönen, schieß-rhombischen Prismen krystallisirendes Doppelsalz.

Hr. A. Joly macht eine Mittheilung über die Stickstoff- und Kohlenverbindungen des Niobiums und Tantals. Wie bekannt, hat Niobium eine sehr grosse Affinität für den Stickstoff und nimmt dieses

Element mit Leichtigkeit auf. In gleicher Weise vermag das Niobium sich mit Kohlenstoff zu verbinden. Reducirt man ein niobsaures Salz durch Kohle bei Gegenwart von Natriumcarbonat, so erhält man Gemenge von Stickstoffniobium und Kohlenstoffniobium von wechselnder Zusammensetzung, je nach dem angewandten Hitzegrad oder der Versuchsdauer; je höher die Temperatur, um so mehr nimmt der Stickstoffgehalt ab und der Kohlenstoffgehalt zu. Hr. Joly stellt folgende Formeln auf.

Krystallisirte, olivenfarbene Produkte

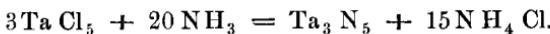


in langen, violettblauen Nadeln;

krystallisirendes Produkt $\text{Nb C} + \frac{1}{3} \text{Nb N}$, bei höherer Temperatur erhalten.

Diese Körper reduciren in der Hitze Kupferoxyd oder Bleioxyd unter Feuererscheinung. Tantal liefert ähnlich Gemenge.

Hr. Joly hat ferner Stickstofftantal $\text{Ta}_3 \text{N}_5$ bereitet, indem er trocknes Ammoniak auf Tantalchlorid einwirken liess:



Erhitzt man dieses Stickstofftantal, welches ein ocherrothes Pulver darstellt, im trocknen Ammoniakstrome zur Weissgluth, so verliert es Stickstoff und geht in eine schwarze, ebenfalls amorphe Masse Ta N über.

Hr. Reboul hat durch Behandeln des normalen Propylenbromids mit Cyankalium die normale Pyroweinsäure



dargestellt; dieselbe krystallisiert in Blättchen des klinorhombischen Systems, welche bei 96° schmelzen und bei 299° unzersetzt sieden. 1 Th. der Säure löst sich bei 14° in 1.20 Th. Wasser. Das Bariumsalz der neuen Säure enthält $\text{C}_5 \text{H}_6 \text{O}_4 \text{Ba} + 5 \text{H}_2\text{O}$ und verliert sein Wasser bei 135° . Das Calciumsalz $\text{C}_5 \text{H}_6 \text{O}_4 \text{Ca} + 4 \text{H}_2\text{O}$ löst sich bei 16° in 1.7 Th. Wasser; bei 140° hält es noch 1 Mol. Wasser zurück.

Hr. F. Goppelsroeder theilt der Akademie Versuche über die Elektrolyse einer grossen Anzahl aromatischer Körper mit (Orthotoluidin, Paratoluidin, Gemenge der beiden Basen mit Anilin, Methyl-anilin, Diphenylamin, Methyldiphenylamin, Phenol, Naphtylamin, Anthrachinon etc.); was die Resultate anbelangt, so muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Hr. Dehéain hatte früher durch Versuche dargethan, dass organische Stoffe bei Gegenwart von Alkalien direct Stickstoff zu absorbiren vermögen und dieses Gas in Ammoniak umwandeln.

Hr. Th. Schloesing hat nun die betreffenden Versuche wiederholt und bei allen ein negatives Resultat erhalten; weder beim Erhitzen

von Stickstoff mit Natron und Traubenzucker in zugeschmolzenen Röhren, noch beim Durchleiten von Stickstoffgas durch Gemenge von Natron und Traubenzucker in verschiedenen Verhältnissen, noch beim Verweilenlassen von Düngererde mit oder ohne Zusatz von Alkalien in einer Stickstoffatmosphäre, konnte eine Absorption dieses Gases beobachtet werden.

Hr. L. Cailletet veröffentlicht Analysen der Aschen mehrerer Schwämme.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 29. Mai.

Hr. E. Fremy zeigt, dass das Manganhyperoxyd sich unter gewissen Bedingungen mit Schwefelsäure verbinden kann und mehrere Salze bildet. Er behandelt, wie ich schon früher mitgetheilt (diese Berichte IX, 444), Kaliumpermanganat mit etwas verdünnter Schwefelsäure ($\text{SO}_4 \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$); die in Freiheit gesetzte Uebermanganäsäure reducirt sich nach und nach unter Sauerstoffentwicklung und die rothe Flüssigkeit nimmt nach einigen Tagen eine tief gelbe Farbe an; die Gasentwicklung hat alsdann aufgehört. Diese gelbe Lösung enthält das Sulfat des Manganhyperoxyds $(\text{SO}_4)_2 \text{Mn}$, welches Hr. Fremy zwar nicht direct hat isoliren können, das jedoch mit Mangansulfat oder Kaliumsulfat Doppelsalze bildet.

Wasser in kleiner Menge hinzugesetzt, fällt aus der gelben Flüssigkeit krystallisiertes oder amorphes Manganhyperoxydhydrat $\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; manchmal erhält man ein wasserärmeres Hydrat $2\text{MnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure lösen das Hydrat und erzeugen von neuem das ursprüngliche Sulfat oder das Chlorid MnCl_4 .

Lässt man die gelbe Lösung aus der Luft langsam Wasser anziehen, so bilden sich schwarze basische Sulfate; gewöhnlich erhält man auf diese Weise das Sulfat $\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot \text{SO}_4$. Dasselbe Salz wird durch Sättigen der gelben Lösung mit Kaliumsulfat niedergeschlagen. Mit Schwefelsäure regenerirt es das gelbe Mangansulfat.

Das in der früheren Mittheilung beschriebene rothe Doppelsalz mit Mangansulfat enthält 4SO_3 , MnO_2 , $\text{MnO} + 9\text{H}_2\text{O}$; durch Wasser wird es in Manganhyperoxydhydrat und Mangano sulfat gespalten. Alkalien geben einen Niederschlag, aus dem Ammoniak Mangano hydrat auszieht, ein Beweis, dass das rothe Salz als ein Doppelsalz und nicht als Sulfat des Mangansesquioxides zu betrachten ist.

Hr. Henry bespricht die Constitution des Propylenchlorhydrins, welches durch direkte Addition der unterchlorigen Säure an Propylen entsteht; ich hatte schon mehrere Male Gelegenheit, diesen Gegenstand der Discussionen zwischen Hrn. Henry und Markownikoff zu

berühren (siehe unter anderem diese Berichte IX, S. 640), und will hier nur erwähnen, dass Hr. Henry interessante Beobachtungen über die Oxydation dieser Chlorhydrine gemacht hat. Hr. Markownikoff hatte bei der Oxydation des Chlorhydrins durch Chromsäure Essigsäure und Kohlensäure erhalten, während sich nach Hrn. Henry unter dem Einflusse der Salpetersäure α -Chlorpropionsäure bildet. Diese Differenz erklärt sich nun einfach durch eine verschiedene Wirkung der beiden Oxydationsmittel; Hr. Henry zeigt in der That, dass α -Chlorpropionsäure durch Chromsäure in Essigsäure und Kohlensäure gespalten wird.

Das zweite Propylenchlorhydrin $\text{CH}_2\text{Cl} \cdots \text{CH} \cdot \text{OH} \cdots \text{CH}_3$ von Oppenheim aus Allylchlorid und Schwefelsäure erhalten, giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Kohlensäure und Monochloressigsäure, während es mit Chromsäure oxydirt, eine kleine Menge Monochloraceton, Essigsäure und Kohlensäure liefert. Monochloraceton zeigt ähnliche Verschiedenheiten bei der Behandlung mit Salpetersäure und Chromsäure.

Hr. E. Gundelach berichtet über ein Doppelsalz von Calciumchinat und Calciumacetat (siehe meine letzte Correspondenz).

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 2. Juni.

Hr. P. Miquel zeigt der Gesellschaft an, dass es ihm gelungen sei, durch Behandeln von Phosphorchlorür und Arsenikchlorür mit Bleisulfocyanat Phosphorsulfocyanat und Arseniksulfocyanat darzustellen.

Hr. A. Gautier beschreibt ein Verfahren zur Bereitung reinen Albumins; er löst Bleihydrat in Albuminlösung und fällt mit dieser Flüssigkeit eine verdünnte Lösung von Albumin. Das Bleialbuminat wird gewaschen, mit Kohlensäure zerlegt und das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Eine geringe Menge Schwefelblei bleibt jedoch in Lösung und ist nach den bekannten Vorschriften schwierig zu entfernen. Nach den Versuchen des Hrn. Gautier schlägt es sich leicht auf gewaschener Knochenkohle nieder. Trotzdem alle Niederschläge mit der grössten Sorgfalt ausgewaschen wurden, enthielt das gereinigte Albumin 0.50 pCt. Asche. Wurtz hat in nach seinem Verfahren dargestelltem Albumin 0.53 pCt. Asche gefunden. Durch Dialyse bereitet enthält es 0.48 pCt. Asche. Es scheint daher unmöglich zu sein, aschenfreies Albumin zu bereiten. Die mineralischen Bestandtheile sind ein Gemenge von Calciumphosphat und Spuren von Chloriden und Sulfaten.

Hr. Ch. Friedel macht in seinem Namen und im Namen des Hrn. Guérin eine vorläufige Angabe über das Verhalten des Aethyläthers der phosphorigen Säure $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ gegen Brom, worauf ich später zurückkommen werde.

Akademie, Sitzung vom 5. Juni.

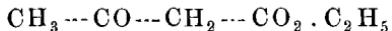
Hr. Berthelot hat die Bildungswärme des Ozons bestimmt, indem er arsenige Säure durch dieses Gas oxydirte und die dabei stattfindende Temperaturerhöhung mass. $O_2 + O = O_3$ (Ozon) absorbiert —29.6 Cal. Die Bildung des Ozons ist folglich von einer Wärmeabsorption begleitet; die gebundene Wärme wird bei den Oxydationen frei, was die grössere Affinität des Ozons erklärt.

Hr. Berthelot beschreibt ferner einige Versuche über die Absorption des Stickstoffs durch organische Körper bei gewöhnlicher Temperatur und unter dem Einflusse der dunklen elektrischen Entladungen. Benzol liefert unter diesen Bedingungen ein harzartiges Produkt, welches sich beim Frhiten unter Ammoniakentwickelung zersetzt. Terpentinöl giebt eine ähnliche Substanz. Methan erzeugt ebenfalls ein Condensationsprodukt und freies Ammoniak. Auch Acetylen vermag in der Kälte Stickstoff zu binden; es bildet sich dabei der von Hrn. Thenard entdeckte Körper, aber keine Blausäure, die unter dem Einflusse des elektrischen Funkens in reichlicher Menge entsteht.

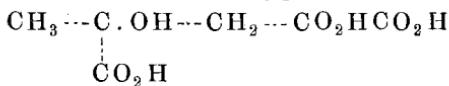
Hr. A. Müntz hat die Verminderung des Drehungsvermögens, welche Rohrzucker durch gewisse Salze erleidet, bestimmt. Die Sulfate, Nitrates und Acetate des Natriums, Kaliums, Ammoniums und Magnesiums, Natrium-, Kalium- und Ammoniumphosphat, Natriumchlorat, Natriumhyposulfit und Natriumsulfit, Chlorcalcium, Chlor-magnesium, Chlorbarium etc. üben nur einen geringen Einfluss aus und müssen in 20—30 procentiger Lösung angewendet werden, um das Rotationsvermögen um 3—4° zu vermindern. Andere Salze dagegen wie das Borat, Carbonat und Chlorid des Natriums, Kalium-carbonat etc. stören bedeutend mehr, jedoch ihre Wirkung ist nicht gross genug, um bei der gewöhnlichen optischen Zuckerprobe die Resultate merklich herabzudrücken.

Calciumhydrat wirkt viel schädlicher, denn in einer Lösung, welche 1.6 Grm. CaO in 100 CC. enthält, besitzt der Zucker das Rotationsvermögen 56⁰.9, während das normale 67⁰ beträgt. Was die anderen Zahlenresultate anbelangt, muss ich auf die Original-abhandlung verweisen.

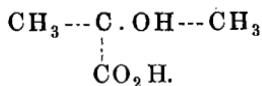
Hr. E. Demarçay hat durch Behandeln des Acetessigsäure-äthers



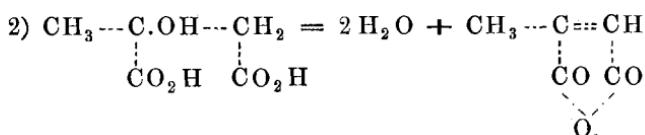
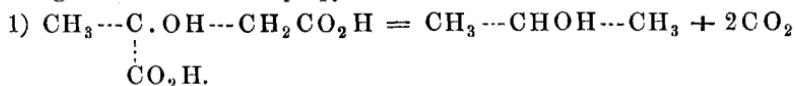
mit Blausäure und Salzsäure eine Oxypyroweinsäure



dargestellt. Dieselbe zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Kohlensäure und Acetonsäure



Für sich erhitzt, zersetzt sie sich gegen 220° und liefert ein Gemenge von Isopropylalkohol und Citraconsäureanhydrid mit geringen Mengen Citraconsäureisopropyläther.



Das Citraconsäureanhydrid wurde in das Barytsalz übergeführt und die Identität der synthetischen Säure mit der Citraconsäure durch Verwandlung derselben in Mesaconsäure bestätigt.

Hr. D. Loiseau beschreibt Versuche über die Verbrennung der organischen Körper im Sauerstoffstrom ohne Anwendung von Kupferoxyd.

Um organische Gegenstände zur Galvanoplastik mit einer dünnen leitenden Schicht zu überziehen, schlägt Hr. P. Cazeneuve vor, dieselbe in eine Lösung von Silbernitrat in Methylalkohol zu tauchen, nach dem Trocknen zuerst Ammoniakdämpfen und sodann Quecksilberdämpfen, bei 100° entwickelt, auszusetzen. Nach einigen Minuten ist die Reduction des Silberoxydes vollständig.

255. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Annales de Chimie et de Physique.

V. sér. Avril 1876.

Boussingault. Expériences pour constater la perte en sucre dans le sucrage du moût et du marc de raisin.

Troost, L. et Hautefeuille, P. Recherches sur le silicium, ses sous-fluorures, ses sous-chlorures et ses oxychlorures.

Troost, L. et Hautefeuille, P. Sur quelques réactions des chlorures de bore et de silicium.

Barbier, Philippe. Etudes sur le fluorène et les carbures pyrogenés.

Friedel, C. Sur certaines alterations des agates et des silex.

Rosenstiehl, A. Recherches sur les matières colorantes de la garance et ses substituts artificiels.

Tisserand, Eug. De l'action du froid sur le lait et les produits qu'on en tire. Lockyer. Sur les nouvelles raies du calcium.

Neyreneuf. Note sur le mémoire de M. Bichat, relatif à l'induction.