

Vertheilung der Temperatur auf der Erdoberfläche“ von Hrn. Wocikoff und von Hrn. Potilitzin „über Reactionen, welche unter dem Einflusse der dunklen Entladung vor sich gehen“ Ihr Correspondent beschränkt sich nun auf einen kurzen Bericht der interessanten Mittheilung des Letzteren“. Es ist wohl unmöglich, die angeführten Zeilen anders zu verstehen, als in dem Sinne, dass die letztere Mittheilung von Hrn. Potilitzin allein gemacht worden ist. Das im Jahresbericht für 1878 erschienene Referat dieser Mittheilung lehrt jedoch das Gegentheil. Es steht nämlich dort (S. 19): „Wocikoff und Potilitzin besprachen „die Reactionen, welche etc.“ und auf S. 20: . . . „So hat der Autor (der Vortragende Mendelejeff oder die Obigen?)“

602. A. Kopp, aus Paris, den 10. December 1879.

Bulletin de la société chimique No. 4 u. 5.

(5. September 1879.)

Ueber die doppelte chemische Wirkung einbasischer organischer Säuren, als Alkohole und Aldehyde, von Hrn. Loir. Das wichtigste Kennzeichen der Aldehyde besteht in der Eigenschaft dieser Körper, bei der Einwirkung von Wasserstoff in Alkohole überzugehen, welche Eigenschaft aber auch die einbasischen Säuren besitzen. So hat z. B. Hr. Berthelot gezeigt, dass durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure aus Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure sich Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amylwasserstoff bildet, Kohlenwasserstoffe, aus welchen sich die entsprechenden Alkohole ableiten. Hr. Hermann erhielt beim Behandeln von feuchter Benzoësäure mit Natriumamalgam in Gegenwart von Salzsäure Benzylalkohol.

Hr. Loir zeigt nun, dass diese Säuren auch noch eine andere Eigenschaft der Aldehyde besitzen, sich nämlich mit saurem, schwefligsauren Natrium zu vereinigen. Wird eine wässrige Lösung von Buttersäure mit einer solchen von saurem, schwefligsauren Natrium von 42° Bé. bei 0° gemischt, so erhält man schöne, lange, durchsichtige Nadeln, welche sich bei 20° zersetzen, wobei Schwefligsäure entweicht und Buttersäure auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt. Valeriansäure und Essigsäureanhydrid geben unter denselben Bedingungen ähnliche Krystalle. Essigsäureanhydrid giebt mit Ammoniak auch eine krystallinische, in Aether unlösliche Verbindung. Wird das Anhydrid auf — 20° abgekühlt und mit einer gesättigten, ätherischen Ammoniaklösung von derselben Temperatur versetzt, so erhält man gleichfalls Krystalle, von denen die ätherische Mutterlauge abgossen wird, und

welche man mit auf -20° abgekühltem Aether wäscht, in welchem sie sich nicht auflösen. Von Wasser werden sie dagegen leicht aufgenommen, und reagirt die Lösung stark sauer.

Essigsäureanhydrid hat eine ziemlich grosse Affinität zum Sauerstoff, reducirt bei gewöhnlicher Temperatur schon Chamäleonlösung und, wenn es frei von Chloressigsäure ist, Silbernitrat.

Hr. Loir bezeichnet mit dem Namen Acetbenzoëssäureanhydrid den Körper, welcher nach Gerhardt bei der Einwirkung von Chloressigsäure auf trockenes benzoëssaures Natrium erhalten wird. Wird dieser Körper bei 130° mit Chlor behandelt, so destillirt Acetylchlorid über und es entsteht der Benzoëssäureäther der Essigsäure, $C_2H_3O_2$ ($C_7H_6O_2$). Wird dagegen trockenes essigsaures Natrium mit Benzoylchlorid behandelt, so erhält man Benzoëssigsäureanhydrid von der Zusammensetzung, $C_7H_4O_2$ ($C_2H_4O_2$). Wird dieser Körper mit Chlor behandelt, so geht bei 130° nichts über, während bei 160° Benzoylchlorid abdestillirt. Diese beiden zusammengesetzten Anhydride geben beim Behandeln mit schwefligsaurem Natrium bei 0° lange, in Aether unlösliche Nadeln.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf das gechlorte Diphenylguanidin von Hrn. Losanitsch. Dieser Chemiker hat schon früher mitgetheilt, dass Diphenylthiocarbamid und Diphenylguanidin bei der Behandlung mit Salpetersäure in Tetranitrodiphenylharnstoff umgewandelt werden (diese Berichte X, 690). Er hat nun auch die Einwirkung dieser Säure auf die betreffenden Chlorderivate untersucht. Das Dichlordiphenylthiocarbamid wurde durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Schwefelkohlenstoff erhalten und löste sich unter Entwicklung von rothen Dämpfen in Salpetersäure auf. Es scheidet sich hierbei jedoch nur eine kleine Menge gelber Krystalle ab, während der grösste Theil des Thioharnstoffs sich weiter zersetzt, und sich wahrscheinlich Nitroderivate des Chlorphenols bilden. Die gelben Krystalle bestehen aus dem Dichlordinitrodiphenylthiocarbamid.

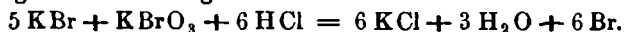
Das Dichlordiphenylguanidin wurde durch Erhitzen des Dichlordiphenylthiocarbamids mit Bleioxyd und Ammoniak in alkoholischer Lösung erhalten. Es löst sich in kalter Salpetersäure zu gelben Lamellen von Dichlordinitrodiphenylthiocarbamid auf, welches, unlöslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol, bei 208 bis 210° schmilzt und sich in Kalilauge mit rother Farbe löst.

Bulletin de la société chimique No. 6 u. 7.

(5. October 1879.)

Hr. Allary beschreibt ein verbessertes Verfahren, Jod volumetrisch mittelst nicht der Zersetzung unterworfenen Normal-

lösungen zu bestimmen. Die Methode der HHrn. Pellieux und Allary gründet sich auf das schon öfter benutzte Princip, Jod durch Brom zu zersetzen, jedoch benutzen die genannten Autoren statt einer Bromlösung eine Normallösung von Kaliumbromid und bromsaurem Kalium. Die Reaction verläuft alsdann in Gegenwart von Salzsäure nach folgenden Gleichungen:



Das Titiren wird mit Hilfe von Stärkelösung ausgeführt. Die Normallösung wird dargestellt, indem man in einem Liter Wasser 2 g eines Salzgemisches löst, welches durch Sättigen einer concentrirten Lösung von Aetznatron mit einem Ueberschuss von Brom und Glühen des zur Trockene eingedampften Rückstandes erhalten wird. Man gebraucht ferner noch eine Lösung von 1.308 g reinem Kaliumjodid im Liter Wasser. 10ccm dieser letzteren Lösung werden mit Stärkelösung und Salzsäure und hierauf mit der Bromsäurelösung versetzt, worauf die Flüssigkeit zuerst blau und dann langsam entfärbt wird.

Bulletin de la société chimique No. 8 u. 9.

(5. November 1879.)

Hr. Bourgoin macht einige Bemerkungen zu einer Abhandlung von Hrn. Ost über die Löslichkeit von Benzoesäure und Salicylsäure (Journ. pract. Chim. (2) 17, 228). Hr. Ost findet für die erste Säure, dass sie sich in 640 Th. Wasser löst, während die zweite 1050 bis 1100 Th. Wasser gebraucht. Hr. Bourgoin hatte nun schon früher (Bulletin société chimique 31, 53) gefunden, dass Benzoesäure sich in 568 Th., Salicylsäure sich in 666 Th. Wasser löst. Von 0° bis 35° sind die Löslichkeiten durch zwei sehr einfache Curven (Parabeln) darstellbar:

$$X_t = 0.002 (t^2 + 10 t + 750).$$

Bei 0° $X_0 = 0.002 + 750 = 1.50.$

Diese Zahlen stimmen auch mit den in der Praxis gefundenen überein.

Comptes rendus No. 17.

(27. October 1879.)

Ueber die galvanische Oxydation des Goldes von Hrn. Berthelot. Grotthus bemerkte bei seinen Versuchen über die Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom, dass, wenn ein Golddraht als positive Elektrode in Schwefelsäure eintauchte, derselbe aufgelöst wurde. Hr. Berthelot wiederholte diese Versuche mit dem gleichen Resultat: auf $\frac{1}{10}$ verdünnte Schwefelsäure färbt sich gelb und löst den Golddraht auf. Salpetersäure hat unter denselben Bedingungen die gleiche Wirkung, und zwar scheidet sich in der

Flüssigkeit ein violetter Niederschlag aus, während verdünnte Phosphorsäure oder Kalilauge Gold nicht angreifen. Diese Angreifbarkeit des Goldes durch Säuren soll weder von Ozon noch von Ueberschwefelsäure herrühren.

Zersetzung des Selenwasserstoffs durch Quecksilber von Hrn. Berthelot. Dieser Chemiker hatte bemerkt, dass Selenwasserstoff sich beim jahrelangen Aufbewahren in Flaschen bei gewöhnlicher Temperatur grösstentheils unter Bildung von Selenquecksilber zersetzt. Jedoch ist diese Zersetzung nie eine vollständige, da sich das Quecksilber mit einer dünnen Haut seiner Selenverbindung überzieht. Dieselbe Reaction geht unter gleichen Bedingungen zwischen Quecksilber und Schwefelwasserstoff nicht vor sich und findet eine Einwirkung dieser beiden Körper erst bei 550° statt. Der Unterschied rührt von der verschiedenen Bildungswärme der beiden Hydracide her:

Schwefelwasserstoff, $H_2 + S$ fest entwickelt = $+ 2.3$ Calorien, während Selenwasserstoff Wärme absorbirt: $H_2 + Se = H_2 Se = - 2.7$ Calorien.

Die Zersetzung des letzteren Körpers soll auch leichter sein als die des Schwefelwasserstoffs.

Ueber die Verbindungen des Phosphorwasserstoffs mit den Hydraciden und über ihre Verbindungswärme von Hrn. Ogier. Phosphorwasserstoff hat in seinen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit Ammoniak, wie man dies aus seinen Verbindungen mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure ersehen kann.

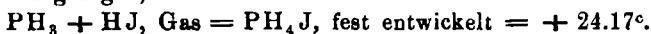
Salzsäure und Phosphorwasserstoff. Beim Comprimiren der beiden zu gleichen Molekülen vermischten Gase wurde eine Verbindung von der Zusammensetzung $PH_3 + HCl$ erhalten. In dem Apparat von Hrn. Cailletet bildeten sich unter einem Druck von 20 Atmosphären bei 14° schöne Krystalle, welche bei 20° schon schmelzen. Unter gewöhnlichem Druck bilden sich dieselben Krystalle bei $30-35^{\circ}$.

Bromwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoff. Man leitet einen Strom von Phosphorwasserstoff in eine kalte, gesättigte Lösung von Bromwasserstoffsäure, filtrirt den Niederschlag ab, presst denselben und sublimirt ihn in geschlossenen Röhren. Die Bildungswärme wurde durch Zersetzen der Verbindung mit Wasser gemessen: $PH_3, HBr + \text{Wasser} = PH_3, \text{Gas} + HBr$, gelöst, absorbiren = $- 3.03^{\circ}$ für beide Körper im Gaszustande.

Jodwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoff. Die Bildungswärme dieses Körpers wurde durch Analyse und Synthese bestimmt

$PH_3, HJ + \text{Wasser} = PH_3, \text{Gas} + HJ$ gelöst absorbiren = $+ 4.77^{\circ}$.

Wird von dieser Zahl die Lösungswärme der Jodwasserstoffsäure in Wasser abgezogen, so erhält man



Ueber eine elektrische Kette mittelst Chlorkalk von Hrn. A. Niaudet. Die positive Elektrode besteht aus einer Zinkplatte, die negative aus Gaskohle, welche mit kleinen Kohlenstücken umgeben ist. Das Zink taucht in eine Kochsalzlösung, die Kohle ist mit Chlorkalk umgeben und steht in einem porösen Thongefässe oder in einer Zelle aus Pergamentpapier. Alle Verbindungen, welche sich bilden können, sind löslich; das Zink wird kaum angegriffen, und der Geruch des Chlorkalks kann nicht belästigen, da das Gefäss mit einem Kork, in dem sich eine Oeffnung zum Wassereingiessen befindet, verschlossen wird.

Comptes rendus No. 18.

(3. November 1879.)

Nach Hrn. Defresne ist die Salzsäure im Magensaft an eine organische Basis gebunden, welche ihre Wirkung mässigt und ihre Eigenschaften verändert. Um die Verdauungsprocesse zu studiren, soll man sich nach Ansicht des Verfassers einer Lösung von salzsaurem Leucin, welches man aus den Labdrüsen gewinnen kann, bedienen. Die saure Reaction des gemischten Magensaftes soll eine halbe Stunde nach dem Essen nicht mehr von der Salzsäure, sondern von der Milchsäure, Weinsäure und Aepfelsäure herrühren. Das beste Erkennungsmittel für diese Umwandlung ist das Pancreatin, welches nach zweistündiger Berührung mit dem Magensaft seine Eigenschaft einbüsst, die Stärke zu verändern, während es vorher sein siebenfaches Gewicht Stärke umzuwandeln vermag. Der Unterschied in der sauren Reaction des reinen und des gemischten Magensaftes ist sehr gross und giebt sich durch die künstliche Verdauung stickstoffhaltiger Nahrungsmittel zu erkennen.

Wird Albumin zuerst mit Salzsäure gewaschen, so kann nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit Pancreatin 5 g Albumin in Pepton überführen, während 38 g direct in Wasser gebrachtes Albumin durch Pancreatin peptonisirt werden. 1 g Pancreatin vermag zugleich 38 g Albumin, 7.5 g Stärke und 11 g Fett zu verdauen.

Hr. Jolly referirt über die verschiedenen Verbindungen, welche die Phosphorsäure in dem Organismus eingeht. Der Leib des Kalbes enthält sehr viel phosphorhaltige Verbindungen, der des Ochsen weniger; beim letzteren ist es das Rückenmark, welches am meisten Phosphor enthält. Nach den Alkaliphosphaten ist das phosphorsaure Eisenoxyd in grössester Menge vertreten.

Comptes rendus No. 19.

(10. November 1879.)

Hr. Varenne erklärt die sonderbare Eigenschaft des Eisens passiv zu sein. Wird Eisen mit gewöhnlicher Salpetersäure übergossen, so findet eine heftige Einwirkung statt, während rauchende Salpetersäure dasselbe nicht angreift, sondern ihm nur die sonderbare Eigenschaft ertheilt, nicht mehr durch die verdünnte Säure verändert zu werden. Nach Hrn. Varenne wird das Eisen in rauchender Salpetersäure von einer Schicht Stickoxyd umgeben, und soll es diese Schicht sein, welche die Säure von dem Eisen abhält. Diese Passivität des Eisens wird aber durch Rütteln des Gefäßes oder Durchleiten eines langsamen Gasstromes durch die Flüssigkeit aufgehoben. Im luftverdünnten Raume entwickelt sich Stickoxyd und wird das Eisen sofort durch die Säure angegriffen.

Comptes rendus No. 20.

(17. November 1879.)

Ueber das Chlorophyll von Hrn. Gautier. In Bezug auf die Abhandlung des Hrn. Hoppe-Seyler in diesen Berichten (XII, 1555) über die krystallisirte, grüne Substanz, welche derselbe durch Aether aus dem Gras ausgezogen hatte, erinnert Hr. Gautier daran, dass er im Bulletin de la société chimique (28, 147) schon über krystallisirtes Chlorophyll berichtet hat, und dass auf der Pariser Weltausstellung von 1878 im Schrank von Hrn. Würtz bereits eine Probe von diesen Krystallen zu sehen war. Die Darstellungsmethode war folgende: Grüne Blätter von Spinat wurden zerstampft, der erhaltene Brei mit Soda abgestumpft, und das Gemenge in 55procentigem Alkohol zertheilt und abgepresst. Der Rückstand wurde darauf mit Alkohol von 83 pCt. ausgezogen, wobei sich das Chlorophyll, sowie Fett und Wachs lösen, die Flüssigkeit abfiltrirt und mit Knochenkohle behandelt. Nach einigen Tagen hat die Kohle das Chlorophyll aufgenommen, worauf dieselbe dann abfiltrirt und mit Alkohol von 65 pCt. ausgezogen wird. Der Alkohol enthält einen gelben, krystallisirbaren Körper, während eine darauffolgende Behandlung mit Aether oder Ligroin die grüne Substanz aufnimmt. Beim Verdunsten unter Luftabschluss krystallisirt dann das Chlorophyll heraus. Es bildet kleine Krystalle von weicher Consistenz, welche beim Aufbewahren am Licht gelb werden. Nach Hrn. Gautier steht das Chlorophyll in seinen Eigenschaften dem Billirubin sehr nahe, es löst sich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, scheidet sich aus diesen Lösungen entweder krystallisirt oder amorph aus und wird ihnen durch Thierkohle entzogen. Es spielt die Rolle einer schwachen Säure, giebt lösliche Salze, welche durch Alkalien zersetzt werden

und verbindet sich mit nascirendem Wasserstoff. Seine Zusammensetzung war:

C = 73.97, H = 9.8, N = 4.15, O = 10.33, Phosphate, Asche = 1.75.

Diese Zahlen stimmen ziemlich genau mit denjenigen von Hrn. Hoppe-Seyler überein. Uebrigens hat derselbe das Chlorophyll der Monocotyledonen untersucht, während Hr. Gautier das der Dicotyledonen unter Händen hatte, und sollen nach letzterem Chemiker die beiden Körper weder ganz genau dieselbe Zusammensetzung noch dieselben Eigenschaften besitzen.

603. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebig's Annalen der Chemie (Bd. 198) hat Hr. C. Schorlemmer „über die normalen Paraffine“ (S. 139) zur Entscheidung der Frage, ob beim Chloriren der normalen Paraffine ausser den Chloriden $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ und $\text{CH}_3\text{CHCl} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, aus denen durch Abspaltung von Salzsäure solche Olefine entstehen, welche sich in der Kälte nicht mit Salzsäure verbinden, noch andere Chloride, wie $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ u. s. w. entstehen, deren Olefine sich mit Salzsäure schon in der Kälte vereinigen, aus Mannit normales Hexan dargestellt, dasselbe chlorirt und das bei 121—134° siedende Gemisch der Monochloride mit weingeistiger Kalilauge in Hexylen verwandelt. Als das Hexylengemisch mehrere Wochen mit rauchender Salzsäure im Dunkeln stehen gelassen wurde, hatte es sich eigenthümlicher Weise vollständig in ein constant bei 124—125° siedendes Chlorid umgewandelt, welches jedoch gleichwohl aus mehreren Isomeren bestehen musste, da das daraus mittelst Bleiacetat und Eisessig dargestellte Acetat zwischen 120—140° siedete. Hr. Schorlemmer hebt den Unterschied zwischen dem aus Mannit erhältlichen Hexylen, welches sich so leicht mit Salzsäure verbindet, und dem aus Steinöl darstellbaren Hexylen, welches nur unter Druck mit Salzsäure sich zu vereinigen vermag, hervor, und macht ferner darauf aufmerksam, dass die normalen Paraffine des Steinöls ein höheres specifisches Gewicht besitzen, als die aus anderen Quellen stammenden, dass jedoch bei der theilweisen Oxydation der ersteren mit Salpetersäure das specifische Gewicht des nicht angegriffenen Theils sich vermindert und schliesslich constant und gleich dem der letzteren wird, und gelangt zu dem Schluss, dass die natürlich vorkommenden Paraffine wahrscheinlich ein unentwirrbares Gemisch von isomeren und homologen Kohlenwasserstoffen darbieten.

Die HH. R. S. Dale und C. Schorlemmer „über Suberinsäure und Azelaänsäure“ (S. 144) haben diese beiden Säuren einer noch-