

stallisirt nicht und enthält Wasser. Aus dem Ammoniaksalz wird durch Kupferlösung das Kupfersalz gefällt. Hr. Wreden hält die Existenz zweier Carboxyle in der Camphersäure noch nicht für bewiesen.

### 125. C. Friedel, aus Paris am 27. April.

In der Sitzung der Akademie vom 11. April berichtet Herr Bourgoïn über die Electrolyse der Stickstoffverbindungen, über welche schon berichtet worden ist.

Herr Deschamps beschreibt ein saures weinsaures Mangan-oxydkali, welches er in kleinen granatrothen Krystallen erhalten hat, die in Wasser sehr löslich, sehr veränderlich sind und die er gewonnen hat, indem er eine ungefähr bei  $40^{\circ}$  gesättigte Lösung von reinem Weinstein auf Manganesquioxid oder Bioxydhydrat goss. Es ist nothwendig, sorgfältig das Gefäss, in dem die Reaction vorgeht, abzukühlen. Die Krystalle haben die Formel  $C_4 H_4 K (Mn O) O_6 + 2 H_2 O$ . Die Lösung des schön rothen Salzes ist sehr veränderlich und beginnt bei  $50-60^{\circ}$  sich zu zersetzen. Bei höheren Temperaturen vollzieht sich die Zersetzung fast augenblicklich unter lebhafter Sauerstoffentwicklung. Zu gleicher Zeit entfärbt sich die Flüssigkeit. Kali fällt die rothe Lösung nicht und Schwefelwasserstoff wie alle anderen Reductionsmittel entfärben sie.

### Sitzung vom 18. April.

Herr H. Sainte Claire Deville zeigt der Akademie an, dass er das Gesetz der Zersetzung des Wasserdampfes durch Eisen studire und dass die beobachteten Erscheinungen in einigen hauptsächlichen Punkten sich den mechanischen Erscheinungen der Verdichtung und der Verdunstung nähern.

Herr Prat zeigt die Resultate seiner Untersuchungen über die Goldverbindungen an.

Nach ihm erhält man, je nach der Zusammensetzung des Königswassers, welches das Gold zu lösen dient, verschiedene Chlorverbindungen, in denen das Verhältniss des Goldes wechselt. Er erhält das Gold in schwammiger Form, wenn er eine zehuprocenthaltige Lösung von anderthalbfach Chlorgold in der Kälte durch gepulvertes doppelkohlensaures Kali sättigt, alsdann ein Aequivalent von demselben Bicarbonat in gesättigter Lösung auf ein Aequivalent Goldsalz zusetzt und schliesslich unter Hinzufügung von fünf Aequivalenten gepulverter Oxalsäure kochen lässt. Alles Gold schlägt sich in zusammenhängender Masse nieder.

Dieser Goldschwamm mit der Verbindung der Schwefelsäure und Jodsäure bis gegen  $300^{\circ}$  erwärmt, oxydirt sich sofort und wenn man

das Product in rauchender Salpetersäure löst und dann stark verdünnt, so erhält man einen braunen Niederschlag vom Goldprotosulfat. Das letztere verändert sich leicht im Lichte. Das Sesquisulfat des Goldes krystallisirt, aber schwer. Es ist purpurroth. Die Wärme zersetzt es nicht leicht. Wasser in grosser Menge zerlegt es in unlösliches Protosalz und in ein lösliches Persulfat.

Wenn man das Gold unvollständig löst, unter Anwendung von zu wenig Königswasser, was mit einem Ueberschuss von Chlorwasserstoff bereitet wurde und dann die Flüssigkeit mit Kaliumbicarbonat sättigt, so dass sich der entstandene Niederschlag löst, so erhält man eine orangegelbe Lösung. Diese Lösung trübt sich nach dem Filtriren bei  $45^{\circ}$  und giebt bei  $60^{\circ}$  oder höher ein olivengrünes Hydrat, welches eine der Formel  $\text{Au}_2\text{O}$  entsprechende Sauerstoffmenge enthält. Dieses Hydrat verliert sein Wasser an der Luft, wird beinahe schwarz und bildet dann harte Massen, mit glänzendem Bruch.

Das Licht wirkt nicht darauf ein. Es verliert seinen Sauerstoff bei  $250^{\circ}$ . Der Verfasser beschreibt noch ein Rioxyd  $\text{AuO}$ , das in gleicher Weise erhalten wird, wenn das Königswasser einen Ueberschuss von Salpetersäure enthält. Dasselbe bildet ein orangegelbes Hydrat und ist ebenfalls unveränderlich am Lichte. Auf  $200^{\circ}$  erhitzt entwickelt dasselbe Sauerstoff unter Aussprühen von weissen, hellleuchtenden Funken.

Hr. Debray legt eine Notiz über die Prüfung quecksilberhaltigen Silbers vor im Anschluss an die neulich der chemischen Gesellschaft mitgetheilten Thatsachen. Er hat die Methode von Levöl hinreichend genau gefunden für den gewöhnlichsten Fall, wenn nämlich die Menge des Quecksilbers gering ist: doch zieht er vor, das Quecksilber durch ohngefähr vierständiges Erhitzen der Probe im Muffelofen in einem kleinen Gaskohlentiegel zu verjagen. Die Gegenwart flüchtiger Metalle wie Zink z. B. ist kein Hinderniss und der Verlust in Silber ist verschwindend klein.

Hr. Reboul hat die Einwirkung von Jodwasserstoff und Chlorwasserstoff auf gebromtes Aethylen und Propylen studirt. Bei Jodwasserstoff wie bei Bromwasserstoff hat er isomere Verbindungen erhalten bei Abänderungen der Bedingungen des Versuchs; nur kommt es hierbei nicht auf die Concentration, sondern auf die Temperatur an. Chlorwasserstoff giebt immer dasselbe Product.

In der Kälte liefert bei  $+4^{\circ}$  gesättigte Jodwasserstoffsäure das Jodhydrat des gebromten Aethylens  $\text{C}_2\text{H}_3\text{BrJH}$ , dessen Siedepunkt bei  $141-142^{\circ}$  liegt und dessen Dichtigkeit 2,50 bei  $+1^{\circ}$  beträgt. Mit alkoholischem Kali oder Alkoholnatrium behandelt, regenerirt dasselbe bromirtes Aethylen. Concentrirte Jodwasserstoffsäure liefert bei  $100^{\circ}$  ein Gemenge von Jodhydrat des gebromten Aethylens und von Jod-Bromäthylen. Das letztere siedet bei  $160^{\circ}$  unter theilweiser Zersetzung und

hat eine Dichtigkeit von 2,70 bei  $+ 1^{\circ}$ . Wenn der Jodwasserstoff verdünnt ist, wirkt er ebenso

Das Jodhydrat des gebromten Propylens erzeugt sich in der Kälte und ist eine Flüssigkeit von der Dichtigkeit von 2,20 bei  $11^{\circ}$ , die bei  $148^{\circ}$  siedet und sich etwas zersetzt. Kali zerlegt dasselbe in Jodwasserstoff und gebromtes Propylen.

Chlorwasserstoff reagirt nicht in der Kälte auf gebromtes Aethylen. Bei  $100^{\circ}$ , ob die Säure verdünnt oder concentrirt sei, bildet sich nur das Chlorhydrat des gebromten Aethylens  $C^2H^3BrHCl$ , das bei 81 bis  $82^{\circ}$  siedet und das specifische Gewicht 1,61 bei  $14^{\circ}$  hat. Alkoholisches Kali verwandelt dasselbe in gechlortes Aethylen. Mit dem gebromten Propylen bildet sich ein Chlorbrompropylen, das unter Zersetzung bei  $112-113^{\circ}$  siedet und die Dichtigkeit 1,62 bei  $+ 16^{\circ}$  hat.

Hr. Blondlot macht eine Mittheilung über schwarzen Phosphor, der sich nach seiner Angabe durch längere Berührung des Phosphors mit Quecksilber in der Hitze bildet. Die Farbe rührt von einer sehr geringen Menge färbender Substanz her, die in der Masse des Phosphors verbreitet ist. Diese Substanz kann mittelst Schwefelkohlenstoffs, in dem sie unlöslich ist, isolirt werden; sie enthält mitunter eine Spur Quecksilbers, mitunter auch gar nicht. Die schwarze Substanz scheint flüchtiger, als der Phosphor zu sein und findet sich in grösserer Menge in den ersten Theilen des destillirten Produktes.

Hr. Musculus, der schon früher ein in Wasser unlösliches Dextrin erhalten hat durch Erhitzen der Stärke mit krystallisirbarer Essigsäure, hat gefunden, dass dieses Dextrin, das aus Stärkekörnern, deren Organisation erhalten ist, besteht, löslich wird, wenn man es 10 bis 12 Stunden lang mit Wasser auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Durch Abdampfen erhält man ein gelbliches Pulver, dem gewöhnlichen Dextrin ähnlich. Wenn man, statt bis zur Trockne abzdampfen, einhält bei Syrupdicke, so sieht man die Lösung nach einigen Tagen sich trüben. Sie scheidet auf Zusatz von Wasser ein weisses amorphes Pulver aus, das aus unlöslichem Dextrin besteht. Dasselbe löst sich in Wasser bei  $50^{\circ}$ , wird durch Abkühlen nicht wieder abgeschieden, dagegen wieder unlöslich durch Abdampfen bis zur Trockne; im festen Zustande wird es durch Jod bräunlich roth gefärbt, in Lösungen violett-roth. Man erhält dasselbe Produkt bei der Ueberführung der Stärke in Zucker mit Diastase, wenn man die Behandlung unterbricht, sobald sich die Flüssigkeit mit Jod violett-roth färbt. Der erhaltene Syrup wird nach dem Filtriren und Abdampfen durch Abkühlen fest, wenn man die Zuckerbildung nicht zu weit getrieben hat. Lässt man die Stärke mit Wasser, das etwas Schwefelsäure enthält, kochen, so erhält man auch ein unlösliches Dextrin, das aber andere Eigenschaften hat. Das Product, ohngefähr wie zuvor angegeben worden behandelt, wird in kleinen Körnchen, die aus concentrischen Schichten gebildet sind, erhalten.

Dieselben lösen sich in Wasser bei 50° und bilden sich wieder beim Abdampfen bis auf Syrupconsistenz. Das Jod färbt die Dextrinkörner nicht. Die beiden Modificationen haben dasselbe Rotationsvermögen  $[\alpha] = +208^{\circ}$ .

Hr. Henry beschreibt die Chlor- und Bromnitroäther des Glycerins, sowie die Produkte, die er durch Einwirkung von Chlor-Jod und unterchloriger Säure auf Allylverbindungen erhalten hat (s. d. Ber. No. 6 u. 7).

Hr. Béchamp kommt auf seine früheren Versuche über die Umwandlung der Albuminsubstanz durch Einwirkung von übermangansaurem Kali zurück. Die Resultate des Verfassers sind nämlich in Zweifel gezogen worden und konnten durch andere Chemiker nicht bestätigt werden. Derselbe giebt daher die genaueren Bedingungen des Versuches an und hält seine frühere Behauptung aufrecht. Ich beschränke mich darauf, hier das anempfohlene Verfahren mitzuthellen: 20 Gramm reiner trockner Albuminsubstanz (frei von Fettsubstanz und Zucker), 60 bis 75 Gramm reinen krystallirten übermangansauern Kalis werden mit 200—300 Cubike. Wasser in einer Flasche in Berührung gebracht. Es ist zweckmässig, die organische Substanz sich zunächst wohl durchwässern zu lassen. Das Gemisch wird dann bei 60—80° auf dem Wasserbade unter Umschütteln erhitzt. Sobald Entfärbung eingetreten ist, bringt man aufs Filtrum und wäscht aus. Die Flüssigkeit wird durch basisch essigsäures Blei unter Vermeidung eines Ueberschusses gefällt. Man sammelt dann den Bleiniederschlag, wäscht ihn aus; die Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff gefällt, wobei man etwas zurückstellt, um den Ueberschuss von Schwefelwasserstoff zu nehmen.

In der sauren Flüssigkeit erzeugt Quecksilbernitrat einen weissen Niederschlag. Man fügt von diesem Salz und Barytwasser hinzu, bis die nahezu neutral gewordene Flüssigkeit das Quecksilbersalz nicht mehr fällt, oder bis Barytwasser einen bleibenden Niederschlag erzeugt. Der Niederschlag mit destillirtem Wasser gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, liefert eine saure Flüssigkeit, die mit reinem kohlen-saurem Baryt im Ueberschuss gesättigt, filtrirt und auf dem Wasserbade abgedampft, einen Rückstand läßt, den man mit Alkohol von 95% auszieht. Die alkoholische Lösung gesteht in der Regel beim Eindampfen in einen Krystall von Harnstoff. Die concentrirte Lösung giebt mit Salpetersäure eine Masse von krystallinischen Blättchen von salpetersaurem Harnstoff. Die Krystalle entwickeln mit dem Reagens von Milon, in der Kälte behandelt, ein Gas, das viel Stickstoff enthält. Die Menge des Stickstoffs beträgt im Verhältniss zur Kohlensäure in der Regel mehr als der Harnstoff liefern sollte. Man muss bedauern, dass Hr. Béchamp den Harnstoff nicht rein dargestellt und analysirt hat.

Die Chemische Gesellschaft hat am 15. April keine Sitzung gehabt.