

wasserstoff  $C_8H_{18}$ , noch verschiedene andere Producte, worunter ein fester Körper, der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen, weissen Krystallen erhalten wurde. Analysen, welche Hr. Dearden ausgeführt hat, zeigen, dass denselben die Formel  $C_{16}H_{34}O$  zukommt:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$C_{16}$	192	79,34	79,3	78,9
$H_{34}$	34	14,05	13,8	13,9
O	16	6,61	—	—
	<u>242</u>	<u>100,00</u>		

Dieser Körper wäre demnach Cetylalkohol und er besitzt in der That auch alle Eigenschaften dieser Verbindung; er schmilzt bei  $49^0$  und erstarrt wieder bei derselben Temperatur.

Die Bildung dieses Körpers ist jedenfalls sehr eigenthümlich und vielleicht um so mehr, als bekanntlich Cetylalkohol durch Einwirkung von Salpetersäure so leicht zu Sebacinsäure oxydirt wird. Ich gedenke diesen Alkohol vermittelst der obigen Reaction in grösseren Mengen zu gewinnen und näher zu untersuchen.

## Correspondenzen.

### 173. Ch. Friedel, aus Paris am 15. Juni.

In der Sitzung der Akademie der Wissenschaften vom 23. März theilte Hr. H. Ste. Claire Deville die hauptsächlichsten Resultate seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Wasser auf Eisen mit. Er hat metallisches Eisen und Wasserdampf bei bekannten Temperaturen zusammengebracht und die unter diesen Umständen auftretenden Dampfspannungen gemessen. Er hat gefunden, dass die Tension des durch die Einwirkung von Eisen auf Wasser frei gewordenen Wasserstoffs bei einer gegebenen Temperatur constant ist, wie gross auch die Quantität des Eisens sein mag. Diese Thatsache schliesst die Wirkung von Masse, wie sie von Berthollet angenommen wurde, um gewisse Reactionen zu erklären, aus und stellt nach dem Verfasser eine neue Analogie fest zwischen den Veränderungen des Aggregatzustandes der Materie, in Folge von Verbindung, und denjenigen, die durch blossen Verdampfung bewirkt werden. Im Kurzen führe ich an, wie diese wichtigen Untersuchungen ausgeführt wurden.

In einer Glas- oder Porzellanröhre befand sich bei einer constant gehaltenen Temperatur ein Platinschiffchen, das metallisches Eisen enthielt. Dasselbe war dargestellt worden durch Reduction vermittelst Wasserstoffes aus dem Sesquioxid, das durch Calcination des Nitrats gewonnen war.

An dem einen Ende der Röhre war eine Art Glasretorte eingekittet, die Wasser enthielt und in Eis oder in Wasser tauchte, dessen Temperatur niedriger gehalten wurde als die des Laboratoriums war. Die Condensation des Wasserdampfes konnte demnach nur in dem Bauche der Retorte stattfinden; und da die Temperatur bekannt war, so ergab sich daraus die Tension des Wasserdampfes.

An dem andern Ende der Röhre war ein Manometer und eine Pumpe eingekittet, die gestattete die Röhre luftleer zu machen oder Wasserstoffgas hineintreten zu lassen. Dies geschah mittelst einer Quecksilberpumpe oder eines Sprengel'schen Aspirators. Die Beständigkeit der Temperatur wurde durch ein Oelbad oder durch einen Destillationsapparat mit Rücklauf erzielt, durch den die Porzellan- oder Glasröhre gelegt war, und in dem man das Sieden des Quecksilbers, Schwefels, Zinks oder Cadmiums unterhalten konnte, sei es durch Gas mit Hülfe des Schloesing'schen Regulators, sei es einfach in dem vom Verfasser beschriebenen Apparate zur Verbrennung von Petroleum. Für höhere Temperaturen genügte ein Petroleumapparat, der durch graduirte Hähne geregelt wird, um eine Hitze von sehr grosser Beständigkeit zu erzeugen.

Nachdem der Apparat ausgepumpt war, heizte man auf die gewünschte Temperatur und notirte die Tension der Gase. Wenn man schnell eine gewisse Quantität von Gas herausnahm, so stellte sich der augenblicklich verminderte Druck doch bald wieder her durch die Zersetzung einer neuen Quantität von Wasser, das aus der Retorte sich verflüchtigte. Umgekehrt, wenn man Wasserstoffgas in die Röhre einliess, so verminderte sich der augenblicklich vergrösserte Druck bald wieder und kam auf den früheren Punkt zurück.

Hr. Cailletet hat Untersuchungen über die Condensation der Gase bei hohem Druck angestellt, indem er sich seiner Hydraulischen Presse bediente. Die Gase befanden sich in einer Glasröhre, die selbst in eine stählerne Röhre eingelegt war. Um in der Röhre den Stand des Quecksilbers in Folge des Drucks zu markiren, bediente man sich folgenden Kunstgriffes. Die innere Oberfläche der Glasröhre ward vergoldet und das Quecksilber, das darin stieg, nahm die Vergoldung fort, genau bis zum Punkt, bis zu welchem es gestiegen war.

Ich werde einige von den Zahlen anführen, die bei 15<sup>o</sup> und mit 43,338 Cubikcentimeter Gas erhalten wurden, mit Wasserstoff und mit Luft.

Anzahl der Atmosphären:	Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz.	
	Wasserstoff:	Luft:
60	0,9810	1,0131
80		1,0118
160	0,9552	1,0098
200	0,9158	0,9990
300	0,8761	0,9465
400	0,8347	0,8672
500	0,7893	0,7927
705		0,6660

## Sitzung vom 30. Mai.

Hr. Cloëz bringt eine Prioritätsreclamation vor in Betreff der Arbeit von HH. A. W. Hofmann und Olshausen über die Isomeren der Cyanursäure-Aether. Er erinnert daran, dass er die Darstellung eines isomeren Isocyanäthers angezeigt hat, und dass er sich das Studium dieses Körpers vorbehalten hat. (Siehe: Thèses de la Faculté des sciences de Paris 1866.)

Er hat auch bemerkt, dass durch Behandlung des Natriumäthylats mit einer ätherischen Lösung von Schwefelwasserstoffs man einen schwefelhaltigen Körper bekommt, welcher durch Chlorcyan zersetzt und mit Wasser aufgenommen ein Product zurücklässt, das andere Eigenschaften besitzt als die, welche von dem Sulfoeyanüren bekannt sind.

Die HH. Gal und J. Gay-Lussac haben sich mit homologen Verbindungen der Weinsteinsäure und Aepfelsäure beschäftigt. Es ist ihnen gelungen, von der Adipin- und Suberinsäure höher oxydirte Säuren darzustellen, die sie als Adipinäpfelsäure, Adipinweinsteinsäure, Suberinäpfelsäure, Suberinweinsteinsäure bezeichnen. Die Adipinsäure auf 170° erhitzt mit einer angemessenen Menge Broms, liefert eine Bibromsäure, welche sich durch Wasser zersetzen lässt, und Krystalle der Adipinweinsteinsäure  $C_6H_{10}O_6$  giebt. Diese Säure ist in Alkohol und Aether löslich, sehr löslich in heissem Wasser, ohne Drehungsvermögen. Ihre Lösung in Kali gegossen, veranlasst die Bildung eines Niederschlages, der analog dem Weinstein ist.

Wenn man halb so viel Brom auf Adipinsäure einwirken lässt, so erhält man die Monobromsäure, welche durch Kali zersetzt die Adipinäpfelsäure giebt. Diese letztere erhält man frei durch die Einwirkung von Salzsäure und Ausziehen mittelst Alkohol. Sie krystallisirt schlecht. Ihre wässerige Lösung giebt mit Bleiacetat einen weissen Niederschlag, welcher beim Erhitzen in der Flüssigkeit schmilzt, und der in perlmutterartigen Schuppen aus einer heissen Lösung von Bleiacetat auskrystallisirt. Diese letzteren haben die Formel  $C_6H_8O_5Pb + 5H_2O$ .

Die Suberinäpfelsäure und Suberinweinsteinsäure erhält man auf dieselbe Weise, sie krystallisiren nicht, ihre Salze sehr schlecht.

Hr. Scheurer-Kestner hat die Einwirkung der Salzsäure auf Knochensubstanz untersucht. Er hat gefunden, dass concentrirte kalte Salzsäure (die nach der gewöhnlichen Methode dargestellte Knochensubstanz auflöst und sie in ein Product verwandelt, welches weder die Eigenschaften des Gelatins, noch die irgend eines seiner bekannten Derivate besitzt. Verdünnte Salzsäure wirkt langsamer; aber erst dann, wenn die Lösung auf  $1\frac{1}{2}$  Procent Salzsäure verdünnt ist, kann die Einwirkung als nicht stattfindend betrachtet werden.

Hr. Scheurer-Kestner hat mit so verdünnter Säure die Analyse der fossilen Knochen wieder aufgenommen, in welchen er die lösliche Knochensubstanz gefunden hat und beobachtet, dass sie einen nennenswerthen Gehalt davon enthalten, der unabhängig ist von jeglicher Säureeinwirkung.

Hr. Sacc giebt ein Verfahren für die Bereitung der Pyroweinsteinsäure an, welches darin besteht, 100 Gramm gepulverte wasserfreie Weinsteinsäure mit 100 Gramm Essigsäure auf einem Sandbade zu erhitzen, die Auflösung in eine Retorte zu giessen und bis zur Syrupsconsistenz zu erhitzen. Der Rückstand setzt eine Menge kleiner Nadeln der Pyroweinsteinsäure ab.

#### Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 3. Juni.

Hr. de Clermont fügt einige Thatsachen zu dem hinzu, was schon von Hrn. Schützenberger mitgetheilt worden ist, betreffend die Einwirkung des Jodycans auf Terpentinöl. Wenn Jod bei  $60^{\circ}$  bis  $70^{\circ}$  einwirkt, löst es sich in dem Oele und liefert ein Product, das im Vacuum destillirbar ist, und dieselben Eigenschaften besitzt, wie die Flüssigkeit, die von der Einwirkung des Jodycans herrührt.

Hr. Prudhomme hat die Einwirkung des Essigsäurechlor auf Amylen studirt. Es bilden sich drei Verbindungen  $C_5H_{10} \cdot C_2H_3O_2Cl$ ,  $C_5H_9Cl \cdot C_2H_3O_2Cl$  und  $C_5H_8Cl_2 \cdot C_2H_3O_2Cl$ .

Wird Essigsäurechlor durch eine Kältemischung abgekühlt und in Amylen gegossen, so bildet sich ein in Wasser unlösliches, aber im Vacuum ( $4^{mm}$ ) destillirbares Product. Der bei  $102^{\circ}$  siedende Theil hat die Zusammensetzung, welche der Formel  $C_5H_9ClC_2H_3O_2Cl$  entspricht.

Hr. Crafts beschreibt seine Untersuchungen über die Arsenikäther. Der Arsensäureäther wurde durch die Einwirkung von Jodäthyl auf arsensaures Silber erhalten. Man kann ihn destilliren bei einem Druck von  $60^{mm}$ ; er siedet alsdann bei  $148^{\circ}$  ohne Zersetzung, und ist schwerer als Wasser. Er zieht Feuchtigkeit an und wird durch wässerigen Alkohol zersetzt. Die Arsenweinsteinsäure von D'Arcet scheint nicht zu existiren. Die Zersetzung liefert sofort Arsensäure. Trocknes Ammoniakgas liefert den Körper  $(C_2H_5)_2NH_2AsO_3$ , ein

Product, das begierig Wasser anzieht. Feuchtigkeit macht ihn in Alkohol unlöslich, indem sie ihn in  $(C_2H_5)_2NH_4OAsO_3$  umsetzt.

Das Methylarseniat siedet bei  $129^0$  im Vacuum, das des Amyls lässt sich nicht destilliren.

Der Arsenigsäure-Aether kann erhalten werden, wenn man Arsenigsäure mit Kieselsäureäther auf  $160^0$  erwärmt, oder Jodäthyl mit arsenigsaurem Silber, oder endlich Natriumalkoholat mit Arsenbromür und Arsenchlorür. Man muss überflüssiges Arsenbromür anwenden, sonst zersetzt das Natriumalkoholat allen Aether. Der Aether und das Brösmür können nicht durch fractionirte Destillation getrennt werden, obschon das eine bei  $166^0$  und das andere bei  $220^0$  siedet. Man muss sie mit trockenem Ammoniakgas behandeln, welches das Methylarseniat nicht angreift. Er ist schwerer als Wasser und leicht durch dasselbe zersetzbar.

Der arsenigsaure Methyläther siedet bei  $120^0$ ; der Amyläther zersetzt sich bei der Destillation. Wenn man den Aether mit Arsenchlorür mischt, so erwärmt sich die Mischung und siedet bei einer höheren Temperatur als die beiden Bestandtheile der Mischung.

Hr. H. Ste. Claire Deville theilt bei Besprechung einer sehr strengen und nach ihm ganz ungerechten Kritik der Wärmemessungsmethoden der HH. Favre und Silbermann, die im *Bulletin de la Soc. chim.*, April 1870 verzeichnet steht, folgende Beobachtungen mit.

Das Quecksilbercalorimeter ist ein vortreffliches Instrument, dessen man sich mit einer vollständigen Sicherheit bedienen kann, im Falle, dass die Untersuchungen nicht eine allzu lange Zeit in Anspruch nehmen und in Folge dessen eine zu lange Constanz der Temperatur erfordern. Aber bei Anwendung einer gewissen Vorsicht kann man mit Sicherheit auch Genauigkeit verbinden. Schon seit Jahren gebrauchen er, seine Freunde und seine Schüler dies Instrument, indem sie alle Vorschriften beobachten, wie sie von Hrn. Favre selbst mitgetheilt worden sind und mit Einführung einiger unbedeutenden Verbesserungen. Sie konnten so eine grosse Anzahl von thermochemischen Erscheinungen constatiren und messen, deren Richtigkeit nach anderen Methoden controlirt wurde, und die ihnen ein absolutes Vertrauen zu den Resultaten, die so erhalten werden, einflössten.

Der Apparat ist sehr bequem zu gebrauchen, von leichter Handhabung und ist eins von den Instrumenten, die im chemischen Laboratorium nicht durch complicirtere Apparate ersetzt werden können.

Was die Genauigkeit betrifft, deren das Quecksilbercalorimeter fähig ist, so hängt dieselbe ab vom Orte, wo es sich befindet und wird merklich grösser, wenn man dasselbe in einem Zimmer von sehr wenig veränderlicher Temperatur aufstellt, so wie dies in der *école normale* geschieht.

## Sitzung der Akademie vom 6. Juni.

Hr. H. Ste. Claire Deville geht näher auf einige Resultate ein, die er bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung des Wassers auf Eisen erhalten hat. Wenn der Wasserdampf bei einer beständigen Tension von  $4^{\text{mm}},6$  bleibt, die dem Nullgrade entspricht, so tritt die Einwirkung auf das Metall schon bei  $150^{\circ}$ , wenn auch sehr langsam, ein. Bei  $200^{\circ}$  ist die Tension des feuchten Wasserstoffes  $100^{\text{mm}}$  Quecksilber. Man muss mehrere Tage ununterbrochen erhitzen, um diese Grenze zu erreichen. Bei  $260^{\circ}$  hat der Wasserstoff eine Tension von  $45^{\text{mm}}$ .

Im siedenden Schwefel ( $440^{\circ}$ ) beträgt die Tension  $30^{\text{mm}}$ , und wird rasch erreicht; im siedenden Cadmium ( $860^{\circ}$ )  $17^{\text{mm}},7$ ; im Zinkdampf ( $1040^{\circ}$ )  $13^{\text{mm}},5$ ; endlich in der Nähe des Schmelzpunktes des Eisens erreicht man in einigen Minuten eine Tension von  $9^{\text{mm}}$ .

Die Zersetzung des Wassers durch Eisen ist also um so schwächer, je höher die Temperatur gesteigert wird. Der Verfasser giebt noch andere Versuchstabellen an, die er bei verschiedenen Tensionen von Wasserdampf angestellt hat. Die Tensionen des Wasserstoffs steigen zugleich mit denen des Wassers, aber nicht proportional.

Hr. Fremy hat durch neue Untersuchungen constatirt, dass das Reductionsproduct, welches er durch Reduction von salpétrigsauren Salzen erhalten hat, ganz identisch mit dem Hydroxylamin des Hrn. Lossen ist.

Hr. Des Cloizeaux, der vor einiger Zeit das Drehungsvermögen von Benzylkrystallen kennen gelehrt hat, während das Benzyl in Lösung inactiv ist, weist eine Reihe von hexagonalen und cubischen Körpern nach, die in Lösung Drehungsvermögen besitzen, aber nicht in Krystallen. Dies sind aus dem rhomboëdrischen System der Patschulikampher und der Menthenkampher, aus dem cubischen der Borneokampher, das Terecamphen von Berthelot und das Monochlorhydrat des Terpentins.

## 174. V. v. Richter, aus Petersburg am 2/14. Juni.

Die Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 7/19. Mai war die letzte vor den Sommerferien; es erklärt dieses, wenn ich theilweise über unvollendete Arbeiten zu referiren babe.

Hr. A. Butlerow hatte eine Abhandlung über die ungesättigten Kohlenwasserstoffe eingereicht. Die Ansicht der meisten Chemiker theilend, dass eigentlich freie Affinitäten des Kohlenstoffs nicht existiren, sondern dass in den ungesättigten Kohlenstoffverbindungen eine Bindung je zweier, oder je dreier Affinitäten stattfinden, hat Hr. Butlerow unternommen, diese Ansicht durch Facta weiter zu be-