

380. Die Chemie auf der 46. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte zu Wiesbaden.

Von W. Flight, A. Mayer, Michaelis und Oppenheim.

(Eingegangen am 21. November.)

Am 18. September ward die diesjährige Naturforscherversammlung eröffnet unter ungewöhnlich günstigen Auspicien für die Chemiker, welche wie üblich in grosser Anzahl und mit zahlreichen Mittheilungen an derselben Theil nahmen. War doch Präsident der Genossenschaft in diesem Jahre der Meister der Analyse, der Begründer und Leiter des Chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden, welches vor Kurzem seine 25jährige Existenz gefeiert hatte.

Mit warmen patriotischen Worten eröffnete Hr. Fresenius die Versammlung und noch einmal an anderer Stelle, beim Mahle, welches die Chemiker vereinigte, sprach er seinen Fachgenossen ins Herz, indem er den wissenschaftlichen Frieden leben liess und sie aufforderte, dahin mitzuwirken, dass Misstöne aus den Discussionen der Chemiker verschwinden möchten, welche dieselben häufiger als wünschenswerth entstellt haben.

Möge es verstattet sein, ihm für seine Worte und für seine anstrengende Thätigkeit als Leiter jener erfolgreichen und schönen Festwoche auch an dieser Stelle Dank zu sagen. Seiner Rede in der Eröffnungssitzung folgte Hr. Neubauer mit einem gehaltreichen Vortrage über Justus von Liebig und dessen Bedeutung für die physiologische Chemie, ferner Hr. Oscar Schmidt, welcher mit seiner seither im Separatabdruck veröffentlichten Rede über die Anwendung der Descendenzlehre auf den Menschen die Freiheit deutscher Wissenschaft in spannender Weise darthat.

Darauf begann die Thätigkeit der Sectionen, welche folgendermaassen vertheilt waren: 1) Physik und Meteorologie, 2) Chemie und Pharmacie, 3) Agriculturchemie, 4) Mathematik und Astronomie, 5) Mineralogie, 6) Zoologie, 7) Botanik, 8) Anatomie und Physiologie, 9) Pathologie, 10—15) Medicin, Chirurgie und medicinische Specialfächer, 16) Oeffentliche Gesundheitspflege, 17) Anthropologie 18) Geographie.

Die Chemiker und die sie interessirenden Vorträge vertheilten sich somit auf mindestens vier verschiedene Sectionen. Während über die Mittheilungen der eigentlichen chemischen und der physikalischen Section gemeinsam die HH. Michaelis und Oppenheim berichten, haben die HH. Flight und A. Mayer das Wesentlichste aus den Sectionen für Mineralogie und Agriculturchemie zur Verfügung gestellt. Diese Theilung der Arbeit und das verspätete Erscheinen des Tagesberichts möge den verspäteten Druck dieses Berichtes entschuldigen.

In der **physikalischen Section** war der Vortrag des Hrn. H. F. Weber über die specifische Wärme des Graphits und Diamants und des Kohlenstoffs in seinen Verbindungen von hohem chemischen Interesse. Da dieselbe im Tagesbericht nicht erschienen ist, kann die absolute Genauigkeit des folgenden Auszuges, namentlich der Zahlen, nicht verbürgt werden, insofern sie kurzen, während des Vortrages gemachten Notizen entnommen sind. Im Anschluss an seine Bestimmung der specifischen Wärme des Kohlenstoffs zwischen 0° und 100° (siehe diesen Bericht V, 303) hat Hr. Weber die specifische Wärme des Graphits und des Diamants jetzt zwischen den Grenzen 0° und 300° wie folgt bestimmt:

	0°	300°
Graphit	0.17	0.35
Diamant	0.10	0.28.

Die Zwischenwerthe sind hier ausgelassen.

Die Curven, welche die Zunahme der specifischen Wärme mit der Temperatur ausdrücken, nähern sich bei hohen Temperaturen einander, so dass sie (etwa bei dem Grade, bei welchem Diamant in Graphit übergeht) zusammentreffen. Sie nehmen so stark zu, dass man nicht bei einem Grenzwert von etwa 0.52 stehen bleiben kann, welcher der regelmässigen Atomwärme, 6, entspräche. Hieraus würde also folgen, dass das Atom des Kohlenstoffs bei hohen Temperaturen in kleinere Werthe zerfiele. Eine neue Richtung hat Hr. Weber eingeschlagen, indem er ferner zu bestimmen suchte, in welcher Form der Kohlenstoff in seinen Verbindungen, zunächst in der Kohlensäure, enthalten ist. Hr. Regnault hat für Kohlensäure die folgenden specifischen Wärmen gefunden, welche Hr. Weber auf constantes Volum umgerechnet hat:

	Bei constantem Volum.	Bei constantem Druck.
zwischen -28° und $+7^{\circ}$	0.1843	0.1383
$+15^{\circ}$ - $+99^{\circ}$	0.2025	0.1565
$+12^{\circ}$ - $+214^{\circ}$	0.2169	0.1813.

Aus dieser Umrechnung ergibt sich, dass Regnault's Ansicht, die Veränderlichkeit hänge ab vom Druck, unrichtig ist. Da für den Sauerstoff nun die entsprechenden Zahlen bekannt sind, lässt sich aus denen der Kohlensäure ableiten, welche specifischen Wärmen der in ihr enthaltenen Kohle entsprechen, und so ergibt sich, dass dieselben denen des Diamants gleich sind.

	Kohlenstoff in CO_2 .	Diamant.
-10°	0.0935	0.0953
$+57^{\circ}$	0.1692	0.1579
$158^{\circ}.6$	0.2512	0.2391.

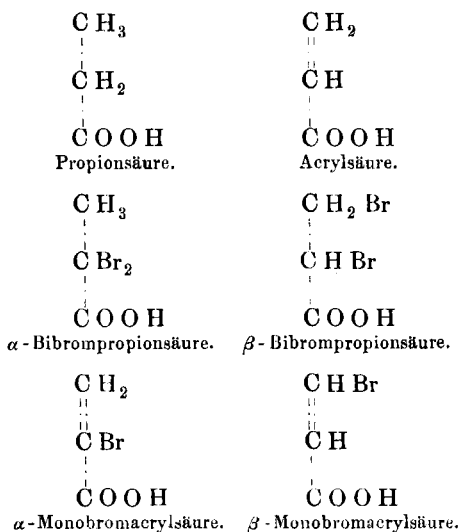
Die geringen Abweichungen in der zweiten und dritten Reihe wurden aus beginnender Dissociation abgeleitet.

Der Chemischen Section ward die Freude zu Theil, zu ihrem ersten Vorsitzenden Hrn. Löwig aus Breslau ernennen zu können. Derselbe verlas zunächst einige briefliche Mittheilungen, welche Hr. Tollens aus Göttingen an die Section gerichtet hatte. Die erste derselben bezog sich auf zwei isomere Bibrompropionsäuren.

Die zuerst von Friedel und Machuca aus Brom und Propionsäure dargestellte Bibrompropionsäure oder die α Säure ist verschieden von der isomeren β -Säure aus Allylkoholbromür, wie die von Hrn. Philippi ausgeführte genaue Untersuchung der Salze und Aether gezeigt hat; sie giebt ferner mit Wasserstoff Propionsäure, während jene Acrylsäure liefert.

Mit Kali bildet sie unter H Br-Verlust Monobromacrylsäure $C_3H_3BrO_2$, und zu dieser addirt sich von Neuem H Br und entsteht Bibrompropionsäure, aber nicht wieder die α -Säure, sondern die isomere β -Säure. Letzteres ist von Wichtigkeit, da es die analoge Constitution von α - und β -Säure beweist, besonders die Existenz der Carboxylgruppe in der β -Säure und folglich ebenfalls in der daraus entstehenden Acrylsäure, was bestritten war. Die HH. Wagner und T. haben weiter die aus β -Bibrompropionsäure mit Kali entstehende Monobromacrylsäure genau untersucht und sie sehr ähnlich der obigen gefunden, sie bildet wie jene beim Addiren von H Br β -Bibrompropionsäure, dagegen ist ihr Kaliumsalz ganz verschieden.

Diese Thatsachen mit den von Hrn. Philippi gefundenen zusammengenommen, lassen sich nur erklären unter Annahme der Formeln:



Bei diesen Reactionen hat Hr. Dr. Wagner weiter gallertartige Massen erhalten, welche durch nochmaligen Austritt von HBr sich bilden, und nachgewiesen, dass sie stets die Formel $C_3H_4O_3$ oder $C_3H_2O_2 + H_2O$ besitzen oder wahrscheinlicher $C_6H_8O_6$ oder ein Vielfaches dieser Formel. Einstweilen möchte der Name Acryl-Colloid bezeichnend sein.

In Gemeinschaft mit Hrn. von Grote hat Hr. Tollens ferner die durch Kochen von Zucker mit verdünnter Schwefelsäure entstehende Säure untersucht und durch Ausschütteln des von Schwefelsäure befreiten und eingedampften Liquidums mit Aether eine syrupförmige Säure und hieraus ein schön krystallisirtes Zinksalz von der Formel $C_5H_7O_3Zn$ erhalten, was einer wasserstoffärmeren Milchsäure der Valerylreihe entspricht. Auch das Kalk- und Silbersalz krystallisiren gut. In welchem Verhältniss diese Säure zur Glucinsäure steht, ist noch nicht untersucht.

Endlich hat Hr. Tollens durch Untersuchung der Verbindungen von Stärke mit Kali und Natron gesucht, Aufklärung über die Molekulargrösse der Stärke zu bekommen. Die aus Stärke mit Alkalien entstehende Gallerte wurde mit Alkohol und Aether gefällt und gewaschen und gab Zahlen, welche auf Verbindungen von 1 Atom Kalium und Natrium mit 4 oder 5 Molekülen Stärke passen, was also auf eine Formel mit 24 oder 30 Atomen Kohlenstoff deutet, doch behält sich T. die bestimmtere Entscheidung vor.

Hierauf sprach Hr. Wibel über eine neue Wasserluftpumpe, welche nach Schluss der Sitzung durch Experimente erläutert wurde.

Hr. Horsford machte Mittheilungen über die Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd durch Eisenphosphat; ein Bericht über diesen Vortrag findet sich bereits abgedruckt in den Sitzungsberichten der k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, II. Abth., Mai-Heft 1873. Dennoch erscheint die folgende Erwähnung des merkwürdigen Versuchs hier wohl am Platze. Eine ätherische Chlorophyll-Lösung wird durch Salzsäure in eine blaue und eine grüne Schicht getrennt, deren erstere Eisen, Kalk und Phosphorsäure, also die Bestandtheile des Vivianits enthält. Zink und schweflige Säure zerstört die blaue Farbe. Dass man hier der Bildung des Blattfarbstoffes auf die Spur gerathen ist, wird dadurch bestätigt, dass Kohlensäure mit phosphorsaurem Eisenoxydul in eine Röhre eingeschlossen allmählich zerlegt wird, indem sich das Eisensalz blau färbt. Wenn man die Spitze der Röhre unter Kalilauge abbricht, so erkennt man, dass ein Theil der Kohlensäure (etwa $\frac{1}{6}$ nach einigen Tagen) in Kohlenoxyd verwandelt ist. Diese Reaction tritt auch bei Abschluss des Lichts ein.

Hr. Graebe berichtete sodann über eine von ihm in Gemeinschaft mit Hrn. H. Caro angefangene Arbeit, welche die Aufgabe verfolgt, die Constitution des Rosanilins eingehender zu er-

forschen, als es bisher geschehen ist. Zu diesem Zweck wurde mit einer neuen Untersuchung der aus dem Rosanilin durch Einwirkung der salpetrigen Säure erhaltenen stickstofffreien Säure begonnen. Caro hatte für dieselbe die Formel $C_{20}H_{16}O_3$ aufgestellt, welche nach den Griess'schen Reactionen die wahrscheinlichste ist und in einfachster Beziehung zu der des Rosanilins, $C_{20}H_{19}N_3$, steht. H. Fresenius gelangte für die Verbindung von Wanklyn und Caro dagegen zu der Formel $C_{26}H_{28}O_{10}$. Eine neue, auf die Ermittlung der Zusammensetzung obiger Säure gerichtete Untersuchung war aber besonders deshalb geboten, da Schorlemmer und Dale für den von Schmitt und Kolbe zuerst aus dem Phenol erhaltenen Farbstoff, dem sie den Namen Aurin geben, die Formel $C_{20}H_{14}O_3$ aufstellen und da dieses Aurin mit obigem Körper eine ausserordentlich grosse Aehnlichkeit besitzt. Der Vortragende behält für die Säure aus Rosanilin den Namen Rosolsäure bei. Aus einer grossen Anzahl Analysen von sorgfältigst und nach verschiedenen Methoden gereinigter Rosolsäure geht zweifellos die Formel $C_{20}H_{16}O_3$ hervor, so dass also bei der Ueberführung des Rosanilins in die Diazoverbindung und nachherigem Austritt der Stickstoffatome dreimal die Imidogruppe, NH , durch ein Atom Sauerstoff ersetzt wird.

Die Untersuchung der durch Reduction erhaltenen Leucorosolsäure führte zu der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_3$. Dieselbe ist als eine Trioxyverbindung zu betrachten, da sie sich leicht in die Triacetyl-Verbindung, $C_{20}H_{15}O_3$ ($C_2H_3O_3$), überführen lässt.

In welcher Beziehung die Rosolsäure zu dem Aurin steht, lässt der Vortragende vorläufig noch unentschieden. Für erstere sind wie für letztere die Verbindungen mit sauren, schwefligsauren Alkalien sehr charakteristisch und zur Reindarstellung besonders geeignet. Bei Anwendung von vollkommen reiner Rosolsäure liefern dieselben farblose, wässrige Lösungen.

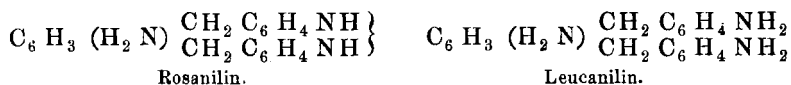
In Bezug auf diese Verbindungen zeigt sich grosse Analogie mit dem Rosanilin. Dieses, wie seine methylirten und äthylirten Derivate bilden mit sauren, schwefligsauren Alkalien farblose, krystallisirte Verbindungen, welche gleichfalls durch stärkere Säuren wieder leicht zerfallen, und deren genaue Untersuchung sich die Verfasser vorbehalten.

Wie das Rosanilin sich mit Blausäure zu der farblosen Base $C_{20}H_{19}N_3$, HCN , vereinigt, so liefert die Rosolsäure die Verbindung, $C_{20}H_{16}O_3$, HCN , welche sich wie eine Säure oder ein Phenol verhält.

Eine Uebereinstimmung im Verhalten tritt ferner beim Behandeln des Rosanilins, wie der Rosolsäure mit Essigsäureanhydrid hervor; in beiden Fällen entstehen farblose Verbindungen, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist

Rosolsäure mit Wasser auf 200° erhitzt liefert einen farblosen, krystallisirten Körper, der vielleicht mit dem von Liebermann aus Rosanilin erhaltenen identisch ist.

An obige Mittheilung knüpfte der Vortragende einige theoretische Betrachtungen, bei denen er folgende Formeln zu Grunde legt:



Er hebt hervor, dass die Entstehung des Rosanilins, sowie der Uebergang desselben in Rosolsäure mit diesen Formeln gut übereinstimmt, aber das bisher bekannte Verhalten von Rosanilin und Leucanilin gegen Jodmethyl mit ihnen nicht gut harmonirt, da nach den Versuchen von Hofmann und Girard im Rosanilin sich nur drei und im Leucanilin nur fünf Atome Wasserstoff durch Methyl ersetzen lassen. Der Vortragende hofft später im Stande zu sein, die Berechtigung obiger Formeln eingehender discutiren zu können.

Hr. H. Fresenius jun. erklärte die Abweichung der von ihm gefundenen empirischen Formel von der Graebe'schen daraus, dass das von ihm analysirte Präparat kein völlig reines gewesen sei.

Hr. Oppenheim theilte mit, dass er gemeinsam mit Hrn. v. Czarnomsky das früher von Dessaigne dargestellte Einwirkungsprodukt von Quecksilberoxyd auf Benzamid aufs Neue untersucht habe. Während frühere Analysen Zweifel übrig liessen, ob man es mit einem Additionsprodukt zu thun habe, wie beim Harnstoff, oder mit dem Substitutionsprodukt $\text{Hg}(\text{C}_7 \text{H}_5 \text{ONH})_2$, haben eine Reihe übereinstimmender Quecksilberbestimmungen jetzt die letztere Formel mit Sicherheit festgestellt. Schwefelkohlenstoff und Sulfocarbanilid scheiden schon bei niederer Temperatur Schwefelquecksilber aus, während Benzamid und Benzonitril, und im ersten Falle auch Schwefelkohlenoxyd, aber kein Benzoylguanidin oder Benzoylharnstoff entstehen, wie man hoffen durfte. Bei ihrem constanten und hohen Schmelzpunkt 222—224° zersetzt sich die Quecksilberverbindung nicht. Auch andere Metallamide werden ähnlichen Reactionen unterworfen werden.

Hierauf sprach Hr. Lossen: Ueber amidartige Derivate des Hydroxylamins.

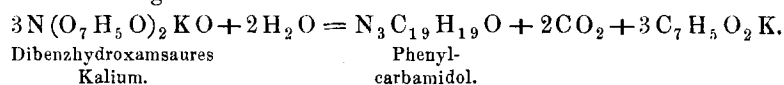
Eine früher (Ann. Ch. Ph. 161, 347) veröffentlichte Untersuchung der Benzoylderivate des Hydroxylamins lässt es unbestimmt, welche Constitution der Benzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure zuzu-

schreiben ist. Erstere kann $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{NH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{N} \\ \text{OC}_7\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$ letztere $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{NC}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$

oder $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{NH} \\ \text{OC}_7\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$ sein. — Die nachstehend mitgetheilten Versuche er-

geben für die Dibenzhydroxamsäure die Constitutionsformel $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{NH} \\ \text{OC}_7\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$.

Dibenzhydroxamsäure zerfällt durch Einwirkung von Barytwasser in Benzhydroxamsäure und Benzoëssäure. Ganz anders verläuft die Zersetzung des dibenzhydroxamsauren Kaliums durch Wasser; dieselbe hat zur Auffindung einer neuen Classe von Körpern geführt, welche der Redner Carbamidole nennen will. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:



Die freiwerdende Kohlensäure scheidet einen Theil der Dibenzhydroxamsäure aus dem Kaliumsalz aus, und dieser Theil entzieht sich der Zersetzung.

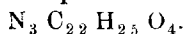
Durch Chloranisyl entstehen aus Hydroxylamin Anis- und Dianishydroxamsäure, die in ihrem ganzen Verhalten so sehr den entsprechenden Benzoylverbindungen gleichen, dass ihnen auch entsprechende Constitution zugeschrieben werden muss. — Durch Einwirkung von Chloranisyl auf Benzhydroxamsäure entsteht ein Benzoylanisylhydroxylamin, $\text{N}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)\text{HO}$; eine gleich zusammengesetzte Verbindung wird aus Anishydroxamsäure und Chlorbenzoyl erhalten. Diese beiden Verbindungen müssen identisch sein, wenn

Dibenzhydroxamsäure und Dianishydroxamsäure den Formeln $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{NC}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$

und $\begin{matrix} \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2 \\ \text{NC}_8\text{H}_7\text{O}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$ gemäss constituirt sind; sie müssen dagegen isomer

sein, wenn die Dihydroxamsäuren $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{NH} \\ \text{OC}_7\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$ und $\begin{matrix} \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2 \\ \text{NH} \\ \text{OC}_8\text{H}_7\text{O}_2 \end{matrix}$ sind.

Der Versuch ergiebt die Isomerie beider Verbindungen. Die Verbindung aus Benzhydroxamsäure und Chloranisyl zerfällt durch Barytwasser in Anissäure und Benzhydroxamsäure; ihr Kaliumsalz zersetzt sich in wässriger Lösung in Anissäure, Kohlensäure und Phenylcarbamidol. Die Verbindung aus Anishydroxamsäure und Chlorbenzoyl dagegen zerfällt durch Barytwasser in Benzoëssäure und Anishydroxamsäure, ihr Kaliumsalz zersetzt sich in Benzoëssäure, Kohlensäure und das dem Phenylcarbamidol entsprechende Aniscarbamidol



Diese Umsetzungen beweisen für die Dibenzhydroxamsäure die Formel $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{NH} \\ \text{OC}_7\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$, für dibenzhydroxamsaure Salze die Formel $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{NM} \\ \text{OC}_7\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$; das Metall der Salze ersetzt ein an Stickstoff gebundenes

Wasserstoffatom. — Ob Benzhydroxamsäure $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{NH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{NH} \\ \text{OC}_7\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$ ist, bleibt unentschieden. Aus mehrfachen Gründen, namentlich aus dem ganz verschiedenen Verhalten der benzhydroxamsauren und dibenzhydroxamsauren Salze erscheint für die Säure die Formel $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{NH} \\ \text{OH} \end{matrix}$,

für ihre Salze die Formel $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{NH} \\ \text{OM} \end{matrix}$ wahrscheinlich.

Die Untersuchung des Phenylcarbamidols ist unter des Vortragenden Leitung von einem seiner Schüler, Hrn. Stud. Roter-mund, ausgeführt. Aus den Analysen liesse sich allenfalls auch die Formel $\text{N}_3\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}$ ableiten, die indess mit der Bildungs- und Umsetzungsweise nicht in Einklang zu bringen ist. Phenyl-Carbamidol ist in Alkohol schwer in der Kälte, mässig in der Wärme löslich, unlöslich in Wasser, krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt erst über 200° , sublimirt und destillirt wenigstens theilweise unzersetzt. Es verbindet sich nicht mit Alkalien und nicht mit Säuren, wird aber durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° unter Wasseraufnahme in Kohlensäure und Anilin zerlegt.



Auch beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 180° entsteht Anilin, ohne dass gleichzeitig Gas entwickelt würde. Vermittelst der Benzhydroxamsäure und des Phenylcarbamidols kann demnach Benzoëssäure in Anilin verwandelt werden, indem die Carboxylgruppe ersetzt wird. In gleicher Weise liefern substituirte Benzoëssäure substituirte Aniline. Das Aniscarbamidol z. B., welches in seinen Eigenschaften sehr dem Phenylcarbamidol gleicht, zersetzt sich durch concentrirte Salzsäure in Kohlensäure und Amidoanisol; nur der Unterschied findet statt, dass letzteres durch die concentrirte Salzsäure gleichzeitig weiter zerlegt wird in Chlormethyl und Amidophenol.

Hr. C. Scheibler legte zwei Proben des von ihm kürzlichst beschriebenen Gummizuckers (Arabinose) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ vor, aus Rüben-gummi und aus Gummi arabicum.

Hr. V. Meyer theilte Versuche mit über die Einwirkung von Ameisensäure auf Sulfobenzoësäure und auf Benzoësäure, welche er in den Berichten der Chemischen Gesellschaft seither ebenfalls veröffentlicht hat.

An diesen Vortrag schloss Hr. Wislicenus die Notiz an, dass nach in seinem Laboratorium von Hrn. Conrad ausgeführten Versuchen durch Erhitzen benzoësauren Natriums bis zur Verkohlung schon allein Terephtalsäure neben Isophtalsäure entsteht. Es ist daher die Gegenwart Ameisensäuren Salzes durchaus nicht erforderlich und diese Versuche zeigen, dass die Beobachtungen Hrn. v. Richter's mit der Reaction von Hrn. Meyer Nichts zu thun haben.

Hr. Wislicenus machte darauf einige Mittheilungen über die Aethylenmilchsäure. Es ist ihm gegenwärtig gelungen, wenigstens sehr annäherungsweise reine Salze derselben darzustellen, was bei ihrer fast ausnahmslosen Nichtkrystallisirbarkeit nur mit grossen Schwierigkeiten und bedeutendem Materialverluste ausgeführt werden kann. Die dazu führende Methode bestand darin, das nach früher beschriebnem Verfahren möglichst von den krystallisirbaren Salzen der Aethylidenmilchsäure — der gewöhnlichen bei synthetischer Darstellung aus Aethylenhydratcyanür, der optisch activen bei Abscheidung aus thierischen und menschlichen Körperflüssigkeiten — befreite Präparat mit unzureichenden Quantitäten nahezu absoluten Alkohols zu extrahiren. Es geht dabei wesentlich nur äthylenmilchsaures Zink in Lösung, während ein Theil der Verbindung zusammen mit den krystallisirbaren Salzen im Rückstande bleibt. Auch die Methode der fractionirten Fällung der alkoholischen Lösungen durch Aether wurde mit Erfolg angewendet. Die Präcipitate wurden hierauf wieder in Alkohol gelöst und nach dem Filtriren verdunstet. Der Vortragende hat auf diesen Wegen ein Zinksalz erhalten, welches zu einem Syrup eindunstet, der nach längerem Verweilen im Vacuum zunächst zu einem durchsichtigen spröden Gummi eintrocknet. Letzteres enthält noch etwas Wasser, bei dessen vollkommenem Entweichen im Vacuum die Masse undurchsichtig wird, ohne indessen krystallinische Structur anzunehmen. An der Luft wird es bald wieder feucht und zerfliesst. Die Erscheinungen stimmten bei den durch Synthese gewonnenen und aus verschiedenen Körperflüssigkeiten, wie Fleischflüssigkeit, normalem Harn, Ascitesflüssigkeit verschiedener Abstammung und aus Galle dargestellten Präparaten überein. Die Ergebnisse der Elementaranalysen des auf synthetischem Wege, aus Fleisch und Harn erhaltenen Salzes entsprachen der Formel $C_6 H_{10} Zn O_6$. Keines der untersuchten Präparate kann Hydracrylsäure enthalten, da ihre Säure mit Jodwasserstoff sich nicht in Glycerinjodpropionsäure überführen lässt, die Natriumsalze nicht bei 143° , ja nicht bei 160° schmelzen, die Zinksalze mit den Calciumsalzen nicht schwer lösliche

Doppelsalze liefern. Für Oxydationsversuche blieben nur sehr geringe Quantitäten der reinen Verbindungen disponibel, so dass dieselben nicht mit ganz entscheidendem Erfolge ausgeführt werden konnten. Oxydationsmittel war Chromsäure. Dieselbe entwickelt aus der Aethylenmilchsäure viel Kohlensäure und liefert neben unveränderter, der Einwirkung entgangener Substanz, viel Oxalsäure und kleinere Mengen einer anderen Säure, deren Salze durchaus die Eigenschaften der Malonsäure besitzen. Hierdurch unterscheidet sich die Aethylenmilchsäure wesentlich von den Aethylidenmilchsäuren. Ameisensäure konnte bisher nicht constatirt werden, wogegen Hydracrylsäure beträchtliche Mengen derselben liefert. — Verfasser betont, dass sich ihm im Laufe seiner langwierigen Arbeiten die Ueberzeugung von der Besonderheit der Aethylenmilchsäure als vierter Milchsäuremodification, zu welcher er bei der experimentell höchst unerquicklichen Natur ihrer Salze nur sehr allmählig und mit grösster Vorsicht gelangte, in immer entschiedenerer Weise aufdrängt.

In ihrer zweiten Sitzung am 20. September präsidirte der Chemischen Section Hr. Erlenmeyer. Hr. V. Meyer machte Mittheilungen über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Nitroäthan, welche sich in diesen Berichten (S. 1168) bereits abgedruckt finden.

Im Anschluss daran machte Hr. C. Wurster eine kurze Mittheilung über die Knallsäure. Dieselbe wird gewöhnlich als $H_2(NO_2)C \equiv C \equiv N$, Nitroacetonitril, betrachtet. Hierbei wird angenommen, dass durch den Eintritt der Nitrogruppe zwei Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar geworden sind. Der Gruppe $C \equiv N$ schreibt man keinen acidificirenden Einfluss zu, da die Nitrile ganz neutrale Körper sind. In allen bis jetzt bekannten Nitroverbindungen der Fettreihe ist aber durch den Eintritt einer Nitrogruppe bloss ein Wasserstoffatom acidificirt worden, und das Nitroäthan und Bromnitroäthan sind einbasische Säuren. Diese Thatsachen stellen die Annahme, Knallsäure sei Nitroacetonitril sehr in Frage. Dem Vortragenden scheinen die Formeln: $H(NO_2)C \equiv C \equiv NH$ für die Knallsäure und $Ag(NO_2)C \equiv C \equiv NAg$ für das Knallsilber, in welchen ein Metall an dem Stickstoff sich befindet, viel wahrscheinlicher. Diese Ansicht ist jetzt nur Hypothese und bedürfe der experimentellen Bestätigung.

Hr. Rud. Boettger lenkt die Aufmerksamkeit auf einige neue, interessante Vorlesungsversuche, bezüglich activen Wasserstoffs und activen Sauerstoffs. Wenn man seinen Beobachtungen zufolge ein ungefähr 3 bis 4 Centimeter grosses, $\frac{1}{2}$ bis 1 Millimeter dickes Palladiumblech durch Zersetzung einer Chlorpalladiumlösung auf galvanischem Wege mit sogenanntem Palladiumschwarz auf beiden Seiten überzieht (um demselben zur Aufnahme von Wasserstoff eine grössere und empfindlichere Oberfläche zu geben) und sich dann eines solchen

Blech ungefähr eine Stunde lang als Kathode bei der Elektrolyse schwach angesäuerten Wassers bedient (unter Verwendung einer aus 2 bis 3 stark geladenen Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie), so hat es sich in dieser kurzen Zeit bis zur Uebersättigung mit Wasserstoff geladen. Entzieht man es jetzt der Stromwirkung, spült es behende mit Wasser ab und bringt es in ein mit luftfreiem Wasser oder mit absolutem Alkohol oder Aether gefülltes Gläschen, so sieht man eine Zeit lang den Ueberschuss des in ihm enthaltenen Wasserstoffs in kleinen Glasbläschen stürmisch entweichen. Hat die Entwicklung des Gases endlich aufgehört und verschliesst man dann das eine oder andere der mit den genannten Flüssigkeiten gefüllten Gläser, so lässt sich das Palladium mit seinem noch zurückgehaltenen Wasserstoff, vor dem Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt, wochenlang aufbewahren, ohne seinen Wasserstoff zu verlieren. Sobald man aber das Blech aus den genannten Flüssigkeiten hervorzieht, schnell mit weichem Fliesspapier abtrocknet und mit etwas Schiesswolle umwickelt, so kommt dasselbe, in Folge einer blitzschnell erfolgenden Aufnahme atmosphärischen Sauerstoffs, innerhalb weniger Secunden ins heftigste Glühen, bringt die Schiesswolle zur Explosion und fährt dann noch 5 bis 10 Secunden lang fort mit schwach leuchtender Flamme zu brennen. Bringt man ein solches mit Wasserstoff geladenes, mit Palladiumschwarz bekleidetes Blech in einen mit absolutem Aether gefüllten und durch Aether abgesperrten Messcyylinder, so sieht man hier den Ueberschuss des aufgenommenen Wasserstoffs tumultuarisch in kleinen Gasbläschen emporsteigen und sich ansammeln. Das Volumen des Gases nimmt aber nach und nach immer mehr ab; es scheint den Aether theilweise zu desoxydiren und in Aethylen (welches bekanntlich in Aether etwas löslich ist) überzuführen; entzündet man nämlich jetzt das aus einer feinen Oeffnung ausströmende Gas, so sieht man dasselbe mit einer intensiv hellleuchtenden, gelblichweissen Flamme brennen, eine Eigenschaft, welche dem reinen Wasserstoffe bekanntlich nicht zukommt. Legt man ein so mit Wasserstoff geladenes Blech in eine wässrige Lösung von Kaliumnitrat, so lässt sich darin schon nach Verlauf von wenigen Minuten Kaliumnitrit nachweisen.

Aehnlich, wie der nascirende Wasserstoff energisch reducirend, so wirkt der im Status nascendi auftretende Sauerstoff oxydirend. Der Vortragende hat bekanntlich schon vor mehreren Jahren nachgewiesen, dass ein Gemisch von trockenem, feingepulvertem Kaliumpermanganat und concentrirter Schwefelsäure in Folge der Bildung und gleichzeitigen Zersetzung der Uebermangansäure in Mangansuperoxydhydrat und Sauerstoff, die energischsten Oxydationserscheinungen zu Wege bringt, indem z. B. fast alle ätherischen Oele, Alkohol, Aether, Benzol, Holzgeist, Chloräthylen, Schwefelkohlenstoff,

wie auch Schwefelblumen, Gallussäure, Tannin u. s. w. bei leisester Berührung mit einer ganz geringen Menge dieses Gemisches sich schnell, einige sogar mit Explosion entzünden. Seinen neuesten Beobachtungen zufolge, lässt sich nun aber auch das gewöhnliche Steinkohlenleuchtgas, wenn man dasselbe aus einem Glasröhrchen mit feiner Oeffnung auf einige Gramme dieses in einem Porzellanschälchen befindlichen Gemisches aufströmen lässt, momentan entzünden.

Sämmtliche hier aufgeführten Thatsachen fanden durch die von dem Vortragenden angestellten Versuche ihre Bestätigung.

Hieran reihte der Vortragende noch einen Versuch, der sich auf Einwirkung des Ammoniaks auf Silbersuperoxyd bezieht. Das auf elektrolytischem Wege aus einer concentrirten Lösung von Silbernitrat auf bekannte Weise gewonnene, in langen metallisch glänzenden Nadeln auftretende Silbersuperoxyd zerlegt beim Ueberschütten mit Ammoniakflüssigkeit letztere stürmisch unter Entwicklung reinsten Stickgases und Bildung von (Berthollet'schem) Knallsilber, welches letztere in dem nicht zersetzten Antheile des Ammoniaks in Lösung bleibt. Dampft man ein wenig dieser Lösung über einem einfachen Bunsen'schen Brenner in einem kleinen eisernen Löffelchen ab, so tritt schliesslich, falls man nur mit einigen Cubikcentimetern der Flüssigkeit operirt hatte, eine gefahrlose Explosion ein. Benetzt man das feingepulverte trockene Silbersuperoxyd mit einigen wenigen Tropfen Nelkenöl, so findet eine Entflammung des Oels statt und eine Reduction des Superoxyds zu metallisch glänzendem Silber.

Sodann sprach Hr. Weith über Entschwefelung des Diphenylsulfoharnstoffs durch Quecksilberoxyd. Findet diese Reaction in Benzollösung statt, so bildet sich unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff Diphenylcyanamid $C_{13}H_{10}N_2 = C \begin{matrix} \equiv N \\ \equiv N \end{matrix} \cdot C_6H_5$.

Letzteres wird durch Verdunsten des Benzols als anfangs syrupartige, später feste Masse erhalten, die allmählich, wahrscheinlich unter Polymerisirung, krystallinisch wird. Mit Chlorwasserstoff bildet sich $C_{13}H_{10}N_2 \cdot HCl$.

Durch Aufnahme von Wasser geht das Diphenylcyanamid in Carbanilid (Diphenylharnstoff) über.

Anilin vereinigt sich damit schon in der Kälte unter beträchtlicher Erwärmung zu α -Triphenylguanidin. Schwefelwasserstoff addirt sich zu dem Diphenylcyanamid unter Bildung von Sulfo-carbanilid.

Ausserdem entstehen durch weitere Einwirkung: Schwefelkohlenstoff, Anilin und α -Triphenylguanidin.

Seiner Bildungsweise und seinen Umsetzungen nach kommt dem Diphenylcyanamid (Carbodiphenylimid) die Structurformel $C \begin{matrix} \equiv N \\ \equiv N \end{matrix} \cdot C_6H_5$

zu. Die Analogie in den Reactionen mit dem Cyanamid macht für dieses die Formel $\text{C} \begin{array}{c} \text{---} \text{N} \text{---} \text{H} \\ \text{---} \text{N} \text{---} \text{H} \end{array}$ höchst wahrscheinlich.

Hr. Baumann machte zu dem vorhergehenden Vortrage die Bemerkung, dass es ihm gelegentlich einer in anderer Richtung angestellten Untersuchung über Cyanamid gelungen sei, durch directe Vereinigung von Cyanamid und Schwefelwasserstoff Schwefelharnstoff zu erhalten und umgekehrt nachzuweisen, dass das directe Entschwefelungsprodukt des Schwefelharnstoffes nicht wie bisher angenommen Dicyandiamid, sondern Cyanamid ist.

Hierauf sprach Hr. Petersen über den chemischen Ort von Benzolderivaten. Er bestätigte die früher von ihm und Baehr-Predari gemachte Beobachtung, dass durch Schmelzen ihres Chlorphenols mit Kali Hydrochinon und Resorcin entstehe; das Reactionprodukt liefere reichlich Chinon. Daran anschliessend entwickelte derselbe eine Reihe von Constitutionsformeln von Benzolkörpern. Namentlich verknüpfte er durch bekannte Uebergänge Nitroparamidobenzoësäure, 1:2 Diamidobenzol, Nitrobrombenzol von 38° Schmp., flüchtiges Nitrophenol von 45° Schmp., Chlorphenol von 175° Schmp. und Brenzkatechin, ferner 1:4 Dibrombenzol von 89° Schmp. Nitrobrombenzol von 125° Schmp., Nitranilin von 146° Schmp., Nitrophenol von 110° Schmp. und gewöhnliches Chinon. Dinitrobrombenzol ward als 1:2:4, ebenso Dinitrophenol von 114° Schmp. und Pikriensäure als 1:2:4:6 charakterisirt. Dinitrobrombenzol liefere aber dasselbe Phenylendiamin wie Dinitrobenzol; letzteres sei, wenn die beiden NO_2 in jenem in der 1:3 Stellung gedacht werden, ebenso geordnet, und für Resorcin erübrige dieselbe Lagerung.

Hr. Fittig berichtete darauf über Chinone. Zur Aufklärung der Frage nach der Natur dieser Verbindungen und der Stellung der Sauerstoffatome in denselben wurden Versuche angestellt, das Chinon eines Kohlenwasserstoffs zu erhalten, dessen Constitution eine Orthostellung der beiden Sauerstoffatome unmöglich machte. Als solcher diene das Mesitylen, in welchem von allen Chemikern die Stellung der Methylatome 1:3:5 angenommen wird. Das Chinon des Mesitylen's bildet sich leicht durch Behandlung einer wässerigen Lösung von salzsaurem Diamidomesitylen mit schwachen Oxydationsmitteln (Eisenchlorid, sehr verdünnte Lösung von Chromsäure) und destillirt mit den Wasserdämpfen über. In reinem Zustande bildet es lange, schön rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 101 — 102°, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwerer löslich sind. Die Lösungen sind gelb gefärbt. Charakteristisch ist das Verhalten dieser Lösungen gegen alkalisch reagirende Körper, mit denen sie sich tief violettroth färben. Die Farbe ist sehr beständig. Beim Ansäuern verschwindet sie, und die ursprüngliche gelbe Farbe kehrt wieder. Am schönsten

tritt diese Reaction hervor, wenn man eine verdünnte ätherische Lösung des Chinons mit Wasser, dem man einen Tropfen irgend einer alkalischen Flüssigkeit zugesetzt hat, schüttelt. Der Aether wird dann entfärbt, und die wässrige Flüssigkeit färbt sich tiefviolettroth. Beim nachherigen Ansäuern tritt die umgekehrte Reaction ein. Das Chinon wird regenerirt. Diese Reaction ist weit empfindlicher, als die mit Lackmus, Curcuma etc., denn selbst schon durch Schütteln mit Brunnenwasser wird durch den darin enthaltenen kohlen sauren Kalk der ätherischen Lösung das Chinon entzogen, und das Wasser nimmt die prachtvoll violette Farbe an. Beim Titriren wird man das Mesitylenchinon mit grossem Vortheil anstatt des Lackmus anwenden können.

Die besprochene Reaction lässt sich nicht wohl anders erklären, als durch die Annahme, dass das Chinon die Fähigkeit besitzt, sich mit Basen zu vereinigen. Diese Eigenschaft besitzen übrigens auch andere Chinone. Das Toluchinon, welches der Vortragende in sehr kleiner Menge aus Diamidotolnol erhalten hat, verhält sich dem Mesitylenchinon sehr ähnlich, färbt sich indess mit basischen Körpern mehr roth. Das Benzolchinon wird ebenfalls seiner ätherischen Lösung durch basische Körper entzogen, und die wässrige Flüssigkeit färbt sich intensiv braungelb; jedoch ist die Reaction weniger empfindlich, und sie lässt sich z. B. nicht mehr mit Brunnenwasser ausführen.

Der Vortragende glaubt, dass diese Verbindungen mit Basen, mit deren Studium er beschäftigt ist, wichtige Aufschlüsse über die Natur der Chinone geben werden.

Das Mesitylenchinon wird durch schweflige Säure nur schwierig vollständig reducirt. Es ist noch nicht gelungen, das Hydrochinon in ganz reinem Zustande zu erhalten. Sehr leicht aber bildet sich das Chinhydron, welches in dunkelbraunen, langen, verästelten Nadeln mit prachtvолlem Metallglanz krystallisirt. Schmelzpunkt 142—143°.

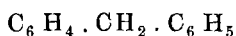
Der Vortragende knüpfte an diese Mittheilung Betrachtungen über die Constitution des Mesitylenchinons und der Chinone überhaupt, welche zu einer Discussion Veranlassung gaben, an welchen ausser dem Vortragenden sich die HHrn. Gräbe und Wislicenus theiligten. Als Resumé und als Einigungspunkt der abweichenden Beobachtungen kann die Bemerkung von Hrn. Wislicenus angesehen werden, wonach es Chinone von verschiedener Constitution geben müsse. Während die Constitution des Mesitylens die Orthostellung der Sauerstoffatome im Mesitylenchinon unmöglich erscheinen lasse, spreche für dieselbe in anderen Chinonen, ausser den von Hrn. Gräbe angeführten Gründen, auch der Umstand, dass die Chinone wie Superoxyde wirken, indem sie z. B. schweflige Säure in Schwefelsäure überführen.

Die dritte Sitzung eröffnete der Präsident Hr. Fittig, indem er der Section eine Anzahl Exemplare der Brochüre „Ueber Ultramarin, Notizen für die Jury der Weltausstellung zu Wien im Jahre 1873 von Dr. Reinh. Hoffmann“ übergab. Hr. Himly berichtete über eine neue Wasserluftpumpe für chemische Laboratorien, welche von Hrn. Schorer aus Lübeck erfunden worden ist. Dieselbe ist ganz aus Metall gefertigt und beruht darauf, dass ein Wasserstrahl durch eine Röhre mit einer gewissen Geschwindigkeit hindurch fließt, während in dieselbe ein anderes Rohr mündet, welches mit dem zu evacuirendem Gefäß in Verbindung steht. Vermuthlich wird Hr. Himly in nächster Zeit dieselbe ausführlicher beschreiben.

Hierauf sprach Hr. P. Rasenack über einen aus den am höchsten siedenden Antheilen des Steinkohlentheers erhaltenen Kohlenwasserstoff. Derselbe ist dem Chrysen sehr ähnlich, doch weit schwerer löslich, als dieses und nur sehr schwer in das nach Graebe für Chrysen so charakterische Chinon überführbar. Das nach langem Erhitzen mit Chromsäure und Essigsäure erhaltene Produkt löst sich violettroth in H_2SO_4 , bei langem Kochen jedoch indigblau, wie das Chrysochinon. Hr. Rasenack glaubt daher, dass dieser Kohlenwasserstoff in derselben Beziehung zum Chrysen stehe, wie das Paranthracen zum Anthracen. Mit der Elementaranalyse ist Hr. Sarnow in Berlin beschäftigt. Von den physikalischen Eigenschaften ist noch hervorzuheben, dass der Kohlenwasserstoff auf eine Glasplatte gelegt und in durch Kobaltglas gegangenen directen Sonnenstrahlen betrachtet, rosenroth erscheint; Anthracen und Naphtalin strahlen unter denselben Umständen in blauem, Chrysen in grünlichem Lichte.

Hr. Michaelis zeigte die schon früher in diesen Berichten beschriebenen Derivate des Phosphenylchlorids vor und wies darauf hin, dass sich möglicherweise aus der Verbindung $PO \cdot C_6H_5$ ein Körper $PO \cdot C_6H_5 \cdot Cl_2$ erhalten lasse, welcher mit Phosphenyloxychlorid $PCl_2 \cdot C_6H_5 \cdot O$ nur isomer sein werde.

Hr. Staedel machte Mittheilungen über die Reduction des Benzophenons. Beim Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub entstehen drei Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{10}$ oder $C_{26}H_{20}$ (Tetraphenyläthylen), $C_{13}H_{11}$ oder $C_{26}H_{22}$ und $C_{13}H_{12}$ (Diphenylmethan); $C_{26}H_{22}$ scheint die Formel $C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ zu haben.



Hr. Blochmann berichtete über zwei Gasanalysen. Leuchtgas wurde bei Abschluss der Luft durch eine etwa 1000° heisse Porcellanröhre geleitet und vor und nach dem Passiren derselbe analysirt. Durch das Erhitzen war das CH_4 unverändert geblieben, während der Wasserstoff sich bededeutend vermehrt hatte und alle schweren

Kohlenwasserstoffe verschwunden waren. Im Innern der Röhre zeigte sich nach dem Erkalten ein feiner Anflug von ausgeschiedener Kohle, am Ausgange derselben hatten sich feine kleine Naphtalinkristalle abgesetzt. Ferner hat Hr. Blochmann die Gase, welche durch die zurückgeschlagene Flamme des Bunsen'schen Brenners gebildet werden, analysirt. Es wurden CO_2 , H_2O , CO und C_2H_2 darin gefunden. Auf Hrn. Scheibler's Bemerkung, es sei auffallend, dass in diesen Gasen kein Sauerstoff enthalten gewesen sei, erwiderte Hr. Blochmann ausdrücklich, dass durch pyrogallussaures Kali keine Absorption bemerkbar gewesen sei.

Hr. Walter sprach sodann über die mechanische Ursache der „wechselnden Valenz“ von Stickstoff, Phosphor u. s. w. Hr. Walter betrachtet die Atome als flache „Drehscheiben“, welche wiederum aus sehr vielen kleineren Drehscheiben zusammengesetzt sind. Nimmt man nun an, dass sich ein Atom Phosphor so mit 3 Atomen Chlor ins Gleichgewicht setzt, dass das Phosphoratom in der Mitte eines ebenen Dreiecks steht, an dessen Endpunkten sich die Chloratome befinden, in der Weise, dass die letzteren nach dem Phosphoratom zuschwingen, während dieses selbst unter und über der Dreiecksebene oscillirt, so geht nach Hrn. Walter aus den analytischen Gleichungen für die Gleichgewichtslage hervor, dass dann über- und unterhalb des Phosphoratoms (über- und unterhalb der Dreiecksebene) noch ein Atom Chlor hinzutreten kann, ohne das Gleichgewicht zu stören. Auf die Bemerkung von Hrn. V. Meyer, ob nur zwei oder auch mehrere Atome auf diese Weise hinzutreten könnten, erwidert Hr. Walter, dass das Letztere allerdings möglich sei, und zwar ohne die analytischen Gleichungen sehr zu compliciren, dass aber die Wahrscheinlichkeit eines solchen Hinzutritts sich als sehr gering darstelle.

Hr. Baumann hielt hierauf einen Vortrag über Addition von Cyanamid. Mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure führt das Cyanamid unter starker Erwärmung zum grössten Theil in Harnstoff über, neben welchem sich auch geringe Mengen von schwefelsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Dicyandiamidin und, wenn nur wenig Säure zugesetzt wurde, auch Ammelid bildete. Um die Uebertragung der Elemente des Wassers an Cyanamid durch eine so concentrirte Säure zu erklären, muss man nach dem Vortragenden entweder annehmen, dass das Cyanamid direct mit Schwefelsäure sich verbindet und diese Verbindung durch Wasser in Harnstoff und Schwefelsäure zerlegt wird, oder, dass durch den Einfluss der Säure erst ein dem Dicyandiamidin analoges Cyanamidin entsteht, welches durch molekulare Umlagerung in Harnstoff übergeht. Verdünntere (5 procentige) Säure bewirkt nach längerer Zeit dieselbe Umsetzung unter Bildung von grösseren Mengen von Dicyandiamidin. Concentrirte Phosphorsäure verhält sich analog der Schwefelsäure. Durch con-

centrirte Salzsäure bildete sich kein Harnstoff, sondern nur Dicyandiamidin. — Zu Wasser addirt sich Cyanamid nicht, dagegen leicht zu Schwefelwasserstoff unter Bildung von Sulfoharnstoff, welcher letzterer umgekehrt durch Entschwefelung leicht in Cyanamid übergeht. Schwefeläthyl und Mercaptan zeigen keine Einwirkung auf Cyanamid, Thiocet säure bildet damit acetylrirten Sulfoharnstoff neben gewöhnlichen Sulfoharnstoff.

Hr. Staedel spricht dann über gechlorte Aethane. Er hebt hervor, dass reines Aethylidenchlorid beim Chloriren Monochloräthylenchlorid

$$\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$$
 und Dichloräthylchlorid

$$\begin{array}{c} \text{CCl}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 liefert.

Hr. Dr. Gscheidlen demonstirte einen Apparat, der gestattet, Lösungen bei Abschluss der Luft mit anderen Lösungen zu mischen. Der Apparat besteht aus einer Glasröhre, die an einem Ende zur Capillare ausgezogen in einem rechten Winkel blind endigt. Dieselbe ist in eine weitere, am anderen Ende sich verjüngende Glasröhre eingeschmolzen, in der sich ein Stück Glas befindet. Werden die beiden Glasröhren mit beliebigen Lösungen gefüllt und die offenen Enden derselben zugeschmolzen, so bricht beim Schütteln das rechtwinklige Ende der ersten Röhre durch das Anschlagen des Glasstückes ab, und die beiden Flüssigkeiten können sich mischen.

Hr. Thudichum sprach über Bilirubin. Er hält die von Strecker gegebene Formel nicht für richtig, weil das Bilirubin hienach eine sechsatomige Säure sein müsste und solche (nach des Vortragenden Ansicht) in der organischen Chemie noch nicht bekannt seien!

Hr. Heumann aus Darmstadt machte schliesslich noch Mittheilungen über einige Schmelzpunktregelrnessigkeiten bei chlorirten Azoverbindungen des Benzols. Der Schmelzpunkt des Azobenzols (65°) und der des Azoxybenzols (36°) liegen gerade so weit auseinander, wie der Schmelzpunkt der von ihm beschriebenen chlorirten Verbindungen analoger Constitution. Da nun Dichlorazobenzol um 119° höher schmilzt, wie Azobenzol, und Dichlorazoxybenzol und Azoxybenzol dieselbe Schmelzpunktsdifferenz zeigen, so folgt, dass der Schmelzpunkt des Azobenzols, wie der des Azoxybenzols um dieselbe Anzahl Grade erhöht wird, wenn 2 At. H durch 2 At. Cl ersetzt werden. — Der durch Reduction des Dichlorazobenzols erhaltene Körper, worüber schon früher in diesen Berichten eine kurze Mittheilung gemacht wurde, ist, wie der Vortragende jetzt sicher gefunden, identisch mit dem von den HH. A. W. Hofmann und A. Geyger aus Dichlorazoxybenzol dargestellten Dichlorhydrazobenzol. Rauchende Salpetersäure färbt diese Verbindung zuerst dunkelroth, wo Cl in Folge der Oxydation zu Dichlorazobenzol, dann erhält man zwei

Nitroprodukte von blassgelber Farbe, aber verschiedener Krystallform, deren Trennung äusserst schwierig ist. Kocht man mit rauchender Salpetersäure, so entsteht nur ein einziges Produkt, das grosse, dem Anschein nach monoklinometrische Krystalle bildet, die bei 188° schmelzen. Der Körper ist wahrscheinlich ein mehrfach nitrirtes Chlorazoxybenzol und entsteht auch beim Kochen von Dichlorazoxybenzol oder von Dichlormononitroazoxybenzol mit Salpetersäure. — Hiermit schloss die Reihe der Vorträge; vor Aufhebung der Sitzung sprach Hr. Fittig dem Vorsitzenden der 46. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte, Hr. Fresenius, für die Theilnahme, welche er der Section gewidmet und dem Secretair Hrn. Fresenius jun. für die Bereitwilligkeit, mit welcher er sich seinem Amte unterzogen, im Namen der Section seinen Dank aus. — Die Präsenzliste der letzteren wies die ansehnliche Zahl von 104 Namen auf.

Die Section für Agriculturchemie hielt 3 Sitzungen am 19., 20. und 23. September.

Am 19. September präsidirte Hr. Neubauer aus Wiesbaden. Die Sitzung wurde beinahe ganz durch 2 Vorträge von Hrn. Emil Wolff über Resultate von in Hohenheim ausgeführten Fütterungsversuchen ausgefüllt.

Hr. Wolff referirte zunächst über einen Versuch, welchen er in Gemeinschaft mit den HH. W. Funke und Dittmann ausgeführt hat, um über die Ausnutzung einiger wichtigen Futterstoffe durch Schweine Auskunft zu erhalten. Es wurde durch diese Versuche zunächst das Verhalten der Maikäfer als Futtermittel, namentlich die Verdaulichkeit derselben festgestellt; von den vorhandenen Stickstoffverbindungen waren 62 pCt., von der Futtersubstanz 83 pCt. verdaulich, welche Mengen auf die wasserfreie Substanz der Maikäfer bezogen 43.7 pCt. an Eiweissstoffen und 10.5 pCt. an Fett entsprechen. Das Chitin der Maikäfer ergab sich als ganz unverdaulich.

Ueber den Einfluss des Nährstoffverhältnisses auf die Ausnutzung ergab sich Folgendes: Als dieses durch Beigabe von reinem Stärkemehl zu Gerstenschrot auf 1:9 erweitert wurde, hatte dies auf die Verdauung des Gerstenschrots noch gar keinen deprimirenden Einfluss; erst bei einem Nährstoffverhältniss von 1:12 zeigte sich eine Verdauungs-Depression der Eiweissstoffe um 10 pCt. und der Fettsubstanz um 10 pCt., während die Kohlehydrate selbst bei diesem sehr weiten Nährstoffverhältniss noch vollständig zur Verdauung und Resorption gelangten. Das hohe Verdauungsvermögen der Schweine für Kohlehydrate wurde auch in Versuchen mit Maisschrot, bei ausschliesslicher Verabreichung desselben bestätigt gefunden, indem trotz des weiten Nährstoffverhältnisses (1:9.8) die Kohlehydrate zu 93 pCt., die Eiweissstoffe zu 84 pCt., die Fettsubstanz zu 76 pCt. als verdaulich sich erwiesen. Es scheint hiernach das Eiweiss des Körnerfutters

durch Beigabe von Stärkemehl bei den Schweinen eine verhältnissmässig weit geringere Verdauungsdepression zu erleiden, als das Rohprotein im Rauhfutter bei den Wiederkäuern.

In weiteren Versuchen mit denselben Thieren wurden noch Erbsen, Bohnen und Cocosnusskuchen auf ihre Verdaulichkeit geprüft; von den Kohlehydraten (resp. stickstofffreien Extractstoffen) ergaben sich beziehungsweise 95, 91 und 88 pCt. als verdaut, von den Eiweissstoffen 85, 78 und 73 pCt., von der Fettsubstanz 67, 63 und 83 pDt.

Schliesslich erwähnte der Redner, dass 100 Pfd. Zunahme des Lebendgewichtes der Thiere bei Fütterung mit Gerstenschrot und Maikäfern (mittleres Nährstoffverhältniss = 1:2.9) anscheinend mit 320, bei ausschliesslicher Fütterung von Gerstenschrot (Nährstoffverhältniss = 1:7.3) mit 384 und bei Verabreichung von Gerstenschrot und Stärkemehl (Nährstoffverhältniss = 1:10.5) mit 348 Pfd. wirklich verdauter organischer Substanz bewirkt wurden. Hierin waren an Eiweissstoffen beziehungsweise 83, 47 und nur 31 Pfd. enthalten, also namentlich im letzteren Falle so wenig, dass dies unmöglich für sich allein als Material für die Fettbildung genügen konnte, sondern hierbei wohl gleichzeitig Kohlehydrate thätig gewesen sein mussten.

Sodann referirte Hr. Wolff aus Hohenheim über Fütterungsversuche mit Hammeln und über die Verdauungsdepression, welche das Rauhfutter durch Beigabe von Rüben erleidet. Die Versuche wurden ausgeführt vom Berichtstatter, HH. W. Funke und Kreuzhage. Es wurde eine grosse Anzahl von Einzelversuchen angestellt, jedoch konnte vorläufig und hauptsächlich nur über die Wirkung der Zuckerrüben auf die Verdauung des Rauhfutters berichtet werden. Als Rauhfutter diente theils ein sehr stickstoffreiches feines Wickenheu (mit 24 pCt. Rohprotein in der Trockensubstanz), theils gewöhnliches Wiesengrummet (mit 14.3 pCt. Rohprotein); in den verfütterten Zuckerrüben war das Nährstoffverhältniss = 1:11. Die beiden Rauhfutterarten zeigten sich bei ausschliesslicher Verabreichung als verhältnissmässig leichtverdaulich (z. B. das Rohprotein des Wickenheus zu 78, des Wiesengrummetes zu 66 pCt.); durch Beifütterung von Zuckerrüben in steigenden Mengenverhältnissen, so dass die Trockensubstanz derselben beziehungsweise 15, 28 und 48 pCt. von dem Gewicht des wasserfreien Rauhfutters betrug, ergab sich eine Verdauungsdepression für das Rohprotein im sehr stickstoffreichen Wickenheu von nur 1.2—2.5 und 6.8 pCt., im Wiesengrummet dagegen von 2.4—6.7 und 14.4 pCt. Bei der Wiesenheufütterung war das Nährstoffverhältniss im Gesamtfutter (auf wirklich verdautes Eiweiss als Einheit bezogen) = 1:6, ferner = 1:7 und zuletzt = 1:8, bei der Wickenheufütterung dagegen ein weit engeres (1:2.8, 1:3.3 und 1:4). Aus dem Vergleich mit den Resultaten von ähnlichen Versuchen, welche schon

vor einigen Jahren in Hohenheim mit Beifütterung von Kartoffeln ausgeführt wurden, ergibt sich, dass die Zuckerrüben, obgleich das Nährstoffverhältniss darin fast dasselbe war, wie in den Kartoffeln von mittlerer Beschaffenheit, dennoch eine verhältnissmässig weit geringere, nur etwa halb so grosse Verdauungsdepression, zunächst für die Proteinsubstanz des Raufutters bewirkten, — ebenso wie die Kartoffeln in dieser Hinsicht wiederum von dem reinen Stärkemehl, bei gleichen Gewichtsmengen des Beifutters, übertroffen werden.

Am 20. September präsidirte Hr. E. v. Wolff aus Hohenheim.

Hr. Adolf Mayer aus Heidelberg referirte über die Aufnahme von Ammoniak durch oberirdische Pflanzentheile. Ueber die vorstehende, auch für die praktische Landwirthschaft wichtige Frage wurden im landwirthschaftlichen Laboratorium der Universität Heidelberg von ihm in Gemeinschaft mit einem Schüler, L. Koch, Versuche angestellt. Der Gegenstand hatte zuvor nur ein einziges Mal eine experimentelle Bearbeitung gefunden, und es wurde durch J. Sachs zu Tharand eine Bejahung der Frage nach der Ammoniakassimilation durch oberirdische Pflanzentheile erreicht. Allein es liegen Gründe vor, an der Zuverlässigkeit des damals erzielten Resultates zu zweifeln, was vom Versuchsansteller (S.) selber in objectiver Weise indirect zugestanden worden ist.

A. Mayer und Koch haben in Heidelberg nach drei verschiedenen Methoden gearbeitet:

1. Mit Glasglocken und Gyps- oder Kautschukverschluss, wo die oberirdischen Pflanzentheile (annähernd) luftdicht eingeschlossen waren und ammoniakhaltige Luft durchgesaugt wurde. Die Wurzeln der Pflanzen tauchten in diesen wie in allen anderen Versuchen in Glasgefässe mit stickstofffreier Nährstofflösung, und zu denselben konnte kein Ammoniak gelangen;

2. in freier Luft. Dabei wurde die Nährstofflösung mit den Wurzeln von der zunächst an die Pflanze grenzende Atmosphäre durch eigenthümlich construirte Kautschukverschlüsse, durch welche die Stengel hindurchgingen, abgeschlossen. Die Ammoniakzufuhr zu einzelnen Versuchspflanzen wurde durch regelmässige Bepinselung mit verdünnter Ammoniaklösung bewirkt;

3. in Glaskästen von grösseren Dimensionen, die nicht luftdicht schlossen. Dabei war der Abschluss wie in 2. durch Kautschukverschlüsse an dem Halse der Gläser, welche die Wurzeln enthielten, hergestellt.

Nach der ersten Methode wurden folgende Resultate erzielt:

Kohlplänzchen (aus dem Lande versetzt).

	Trockensubstanz.	Stickstoff.	Stickstoff in Procent der Trockensubstanz.
Ursprüngliche Pflanzen	0.372 Gramm	0.0117 Gramm	2.7 — 3.6
	0.364 -	0.0100 -	
	0.357 -	0.0128 -	
Ohne NH ₃ im Freien	0.713 -	0.0128 -	1.8
Ohne NH ₃ in Glocken	0.715 -	0.0138 -	1.9
	0.779 -	0.0129 -	1.7
Mit NH ₃ in Glocken	1.090 -	0.0240 -	2.2
	1.562 -	0.0380 -	2.4.

Erbsen (aus dem Samen).

	Trockengewicht.	Stickstoff.
Ursprünglich	0.235—0.261 Gramm	0.011—0.012 Gramm.
Ohne NH ₃	0.241 -	0.0152 -
Mit NH ₃	0.560 -	0.0221 -

Nach der zweiten Methode wurden unter Anderem folgende Resultate erhalten:

Weizen (aus dem Samen).

	Trockensubstanz.	Stickstoff.
Ursprünglich	0.043 Gramm	0.0011 Gramm.
Ohne NH ₃	0.160 -	0.0018 -
Mit NH ₃	0.324 -	0.0130 -

Nach der dritten Methode sind noch keine Versuche abgeschlossen.

Aus den angedeuteten und weiteren Versuchsergebnissen wurde geschlossen:

Sehr verschiedene in dieser Richtung untersuchte Pflanzen besitzen die Befähigung, mittelst ihrer oberirdischen Theile sowohl gasförmiges, als gelöstes kohlen-saures Ammoniak aufzunehmen und für ihre Stoffbildung zu verwenden. Ein normales Gedeihen der Pflanzen scheint bei Ausschluss der Stickstoffernährung durch die Wurzel unter den beobachteten Umständen unmöglich zu sein. Eine besondere Befähigung der Leguminosen für die superterrane Ammoniakassimilation oder gar für eine hervorragende Verwerthung der minimalen Menge von gebundenem atmosphärischem Stickstoff geht aus unseren Versuchen bis jetzt keineswegs hervor.

Hr. Kreuzler aus Poppelsdorf berichtete über einige Versuche, betreffend „die Zulässigkeit der Will-Varrentrapp'schen Methode der Stickstoffbestimmung für Albuminate.“

Dieselben ergaben im Widerspruche zu den Angaben von Seeger und Nowak, dagegen im Wesentlichen übereinstimmend mit den Beobachtungen von Märcker und von Petersen, dass die Methode der Natronkalk-Verbindung auch in ihrer Anwendung auf Albuminate

eine principielle Fehlerquelle nicht einschliesst. Vielmehr wurden Resultate erhalten, welche von den Ergebnissen der volumetrischen Analyse nicht mehr als zulässig abweichen, gleichviel, ob dabei nach dem Titirverfahren oder mittelst Platinchlorid gearbeitet wurde. Referent widerspricht der Angabe von Seeger und Nowak, dass die Produkte der Verbrennung von reinem Zucker mittelst Natronkalk auf Platinchlorid eine reducirende Wirkung ausübten und vermochte auch nicht irgend einen Einfluss des den Albuminaten beigemengten Zuckers auf das Resultat der Analyse zu constatiren.

Redner gedenkt schliesslich der keineswegs neuen Thatsache, dass der käufliche Natronkalk nur selten ganz frei von Stickstoff ist, dagegen häufig solche Mengen von Nitraten, resp. Nitriten enthält, dass dieselben im Stande sind, das Resultat der Analysen völlig unzuverlässig zu machen. Reiner Zucker lieferte durch seine reducirende Wirkung auf diese Beimengungen nicht selten so viel Ammoniak, dass sich daraus ein Stickstoffgehalt von 0.7 pCt. und darüber für den Zucker würde berechnen lassen. Dem entsprechend müssen natürlich die Resultate der Stickstoffbestimmungen in allen den Fällen zu hoch ausfallen, wo die vorgelegte Schicht unvermengten (d. h. mit der Substanz nicht in directer Berührung befindlichen) Natronkalks verhältnissmässig klein genommen wird. Legt man dagegen eine irgend längere Schicht Natronkalk vor, so wird durch den Nitratgehalt derselben ein Theil des Ammoniaks mit Leichtigkeit wieder verbrannt und die Resultate müssen um ein Bedeutendes zu niedrig ausfallen.

Zum Schlusse folgten Seitens des Hrn. Fleischer aus Weende: Mittheilungen über einem neuen Respirationsversuch mit Schafen. Nachdem von Hrn. W. Henneberg in den „Neuen Beiträgen zu einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer“ entworfenen Plan sollen auf der Versuchsstation Weende mit Hülfe des Respirationsapparates die Aenderungen im Stoffwechsel des Wiederkäuers studirt werden, welche mit Aenderung der Stoffzufuhr eintreten. Im Sommer 1872 wurde mit der Ausführung des Versuchsplanes begonnen und das Studium der Einwirkung einer einseitigen Vermehrung des Futtereiweiss in Angriff genommen.

Zu den Versuchen, welche unter den Augen von W. Henneberg vom Vortragenden und Dr. K. Müller ausgeführt wurden, dienten 2 vierjährige Hammel. In einer ersten Periode erhielten dieselben ein Fundamentalfutter, bestehend aus 750 Gramm Wiesenheu und 200 Gramm Gerstenschrot pro Tag und Kopf. In einer zweiten und dritten Periode wurde durch Einführung von Weizenkleber in die Futtermischung unter entsprechender Verminderung des Schrotes das Eiweiss derartig gesteigert, dass sich das Futterprotein in den drei Perioden verhielt wie

1 : 2 : 3,

während die stickstofffreien Nährstoffe des Futters nahezu dieselben blieben. Es kamen auf 1 Kilo Lebendgewicht der Thiere in Periode I: 2.3, in Periode II: 4.9, in Periode III: 7.5 Gramm stickstoffhaltige, und in allen Perioden etwa 12 Gramm stickstofffreie Nährstoffe. In einer vierten Periode wurde wieder das Futter der ersten Periode gereicht. Das Verhältniss der verdauten Nährstoffe (Nh: Nfr.) betrug in der ersten und vierten 1:10, in der zweiten und dritten 1:3.5, resp. 1:2.3.

Bezüglich der Ausnutzung des Futters theilt der Vortragende folgende Beobachtungen mit.

Betrachtet man den Kleber als völlig verdaulich, so ergaben sich für die Ausnutzung folgende Zahlen.

Es wurden in Procenten verdaut:

Futter.	Trocken- substanz.	Protein.	Rohfaser.	Nfr. Extract- stoffe.
Heu + Schrot . . .	64.0	59.4	60.5	70.7
Heu + Schrot Kleber (schwache Ration) .	62.3	58.8	59.1	69.1
Heu + Schrot Kleber (starke Ration) . .	60.7	54.3	60.5	67.5.

Die geringe für die Ausnutzung der Trockensubstanz, des Proteins und der Nfr. Extractstoffe beobachtete Depression erklärt sich zum Theil aus den kleinen Aenderungen, welche das „Fundamentalfutter“ durch Verringerung der Schrotration erfuhr. Die Zahlen zeigen einerseits, dass der Kleber als völlig verdaulich anzusehen ist, andererseits, dass selbst eine starke Kleberdosis fast ohne Einfluss ist auf die Ausnutzung des Rauhfutters.

Die Versuche ergeben ferner in Uebereinstimmung mit den früheren in Weende erhaltenen Resultaten, dass der zur Verdauung gelangende Theil der Holzfasern die Zusammensetzung der Cellulose besitzt. Der verdaute Theil derselben hatte im Mittel der Versuche folgende Zusammensetzung:

44.5 pCt. C. 6.03 H. 49.47 O.

Nach früheren Weender Untersuchungen compensiren sich die verdaute Menge der Rohfaser und die unverdaute der Nfr. Extractstoffe derartig, dass die Summe der N. freien Extractstoffe im Futter gleich ist der Summe aus verdauter Rohfaser und verdauten Nfr. Extractstoffen.

Bei diesen Versuchen wurden pro Kopf und Tag in Grammen verdaut:

	Rohfaser.	Nfr. Extract- stoffe.	Summe.	Im Futter vorhan- dene Nfr. Extract- stoffe.
bei Heu + Schrot . . .	127.1	308.5	435.6	436.5
Heu + Schrot Kleber (schwache Ration) .	115.8	304.4	420.2	428.7
Heu + Schrot Kleber (starke Ration) . .	129.0	308.5	437.5	430.9.

Oder: in Procenten der Futterextractstoffe wurden an Rohfaser und Nfr. Extractstoffen verdaut:

99.8 98.0 101.5.

Ein Vergleich der jetzt und früher gefundenen Zahlen bestätigt die alte Erfahrung, dass kleinere Thiere verhältnissmässig mehr Material zum Aufbau ihres Körpers gebrauchen, als grössere.

23. September. Präsident Hr. Alex. Müller aus Berlin.

Hr. Wildt aus Proskau sprach über Versuche über Hippursäureausscheidung, ausgeführt auf der Versuchsstation Proskau von den HHrn. H. Weiske, E. Wildt und O. Pfeiffer. Meissner fand bei Fütterung von Kaninchen mit Mohrrüben keine Hippursäure im Harn, wohl aber, wenn den Mohrrüben Rohfaser beigemischt war und schloss daraus, dass die Cuticularsubstanz der für die Hippursäurebildung wesentliche Körper sei.

Hofmeister verfütterte an Schafe Kleeheu und Wiesenheu; bei ersterer Fütterung wurden nur ganz geringe, bei letzterer bedeutende Quantitäten Hippursäure im Harn ausgeschieden; er zog daraus den Schluss, dass nicht die Cuticularsubstanz, sondern vielleicht das Protein die Muttersubstanz der Hippursäure sei. Zu positiven Resultaten gelangte jedoch Hofmeister bei dem von ihm eingeschlagenen Versuchsverfahren (Trennung der einzelnen Bestandtheile des Wiesenheues und Verfütterung desselben) nicht.

Zur weiteren Beurtheilung dieses Gegenstandes wurden auf der Versuchsstation Proskau Kaninchen auf verschiedene Weise gefüttert. Die Thiere befanden sich in Ställchen mit doppeltem Boden; der obere bestand aus starkem Messingdraht, unter dem ein zweiter trichterförmiger Boden angebracht war, so dass die Gesammtmenge des Harns in einem untergestellten Glase gesammelt werden konnte, während die festen Excremente auf dem Drahtboden zurückblieben.

Zur Untersuchung wurde jedesmal der binnen 24 Stunden entleerte Harn verwendet und an 4 Tagen Stickstoff, Hippursäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure bestimmt. Jedem Versuche ging eine Vorfütterung von 5 Tagen voraus.

Als Resultat ergab sich, dass bei Fütterung mit reinem Gras (ohne Wiesenkräuter) nur ganz geringe Mengen eines stark gefärbten Bodensatzes, bei Grünklee fütterung geringe Mengen Hippursäure, bei

Wiesengras und Wiesenheufütterung (Gras mit den Wiesenkräutern) dagegen bedeutende Quantitäten von Hippursäure im Harn zur Ausscheidung gelangten. Da die Fütterung mit reinem Gras und mit Grasklee Wiesenkräuter in zwei verschiedenen Perioden dasselbe Resultat ergab, so liegt die Vermuthung nahe, dass die bei Wiesenheufütterung regelmässig vorhandene bedeutende Hippursäureausscheidung nicht von Gras, sondern von den dem Gras beigemengten Kräutern herrührt. Versuche, die in dieser Richtung noch weiter ausgedehnt werden sollen, bestätigen dies. Z. B. wurden bei Fütterung mit *Leontodon Taraxacum*, welches in dem Wiesengras in grösster Menge enthalten war, nicht unbedeutende Quantitäten Hippursäure im Harn ausgeschieden.

Durchschnittlich wurden ausgeschieden:

Bei reiner Grasfütterung auf 1 Thl. N.	0,139 Hippursäure.
„ Grünklee fütterung auf 1 Thl. N.	0,433 „
„ Wiesengrasfütterung (incl. Kräuter) auf 1 Thl. N.	1,556 „
Dasselbe getrocknet auf 1 Thl. N.	1,157 „
Bei Fütterung von <i>Leont. tarax.</i> auf 1 Thl. N. . .	1,636 „

Hr. Prof. Neubauer und v. Canstein sprachen über die Saftbewegung in der Weinrebe, über die Quantitäten von Rebthränenflüssigkeit, die eine Rebe im Frühjahr zu liefern im Stande ist, über die dabei stattfindenden Druckgrössen, sowie über die qualitative Beschaffenheit dieser Flüssigkeit, in welcher weinsteinsaurer Kalk, phosphorsaurer Kalk, Salpeter, Ammoniak, Zucker, Inosit und Gummi nachgewiesen wurden.

Hr. A. Mayer aus Heidelberg sprach über statistische Behandlung der Felddüngungsergebnisse, Hr. E. v. Wolff aus Hohenheim über Wasserkulturen und über den Einfluss verschiedener Mengen von Phosphorsäure auf die Entwicklung der Haferpflanze.

Die Versuche wurden in sogenannten Zuckergläsern von je 1600 CC. Inhalt in der Weise angestellt, dass in jedem Glase 6 Haferpflanzen vom Keime an bis zur Reife vegetirten. Die Concentration der Lösung war überall $\frac{1}{4}$ pro mille und zwar wurde diese Concentration während der Vegetationszeit durch Zusatz der entsprechenden Nährstoffmenge dreimal (von etwa 3 zu 3 Wochen) aufs Neue hergestellt, so dass im Ganzen den Pflanzen in jedem Glase 1.6 Grm. Gesamt-Nährstoff zur Verfügung standen, mit Einschluss der Stickstoffnahrung (Salpetersäure), welche fast die Hälfte von dem ganzen Gewichte der aufgelösten Salze ausmachte. Die Lösungen verhielten sich nur im Phosphorsäuregehalt, wie unten angegeben ist, von einander verschieden, bezüglich aller anderer Nährstoffe aber fast ganz gleich. Wenn die Blätter der jungen Pflanzen eine Neigung zum Gelbwerden zeigten, wurde eine kleine Menge von Ferrosulfat (pro

Glas nur 2 oder höchstens 4 CC. einer Lösung, welche in 100 CC. 1 Grm. des Salzes enthielt) hinzugefügt; nach erfolgter Halmbildung war ein derartiger Zusatz nicht mehr erforderlich. — Die sämtlichen Nährstofflösungen waren frei von Kieselsäure und auch in der Asche der geernteten Haferpflanzen wurde stets nur sehr wenig, höchstens 1 bis 2 pCt. Kieselsäure gefunden.

Die hier zunächst in Betracht kommenden Zahlen, überall auf je 1 Glas und 1 Jahrgang berechnet, sind folgende:

Nr. des Ver- suches.	Phosphorsäure i. d. Lösung. Milligrm.	Trockensubst. d. ganz. Pfl. Grm.	Phosphorsäure in Proc. der Trockensubst.	Trockensubst. in	
				Körnern. Grm.	Stroh. Grm.
1 . .	230.4	20.712	1.11	4.817	11.054
2 . .	155.4	18.646	0.83	3.361	10.931
3 . .	97.9	18.303	0.53	2.711	11.052
4 . .	49.4	15.550	0.33	2.473	10.234
5 . .	33.0	11.470	0.28	1.766	7.258
6 . .	24.8	8.944	0.27	1.771	5.224
7 . .	14.8	5.465	0.27	1.043	3.014
8 . .	0	2.058	?	0.341	1.059

Verhältniss von Körnern zu Stroh wie	Phosphorsäure in Proc. d. Reinasche		
	Körner und Stroh. zus.	Stroh allein.	Körner allein.
1 : 1.90	23.6	18.9	43.9
1 : 3.25	16.7	11.8	40.6
1 : 4.07	12.3	7.9	39.3
1 : 4.14	9.5	4.4	37.7
1 : 4.11	—	—	—
1 : 2.95	7.4	4.7	39.4
1 : 2.90	—	—	—
1 : 3.20	—	—	—

In Nr. 1 bis 3 ist die Menge des durchschnittlich producirtten Strohes ($\frac{1}{2}$ Zoll über dem Wurzelknoten abgeschnitten) eine fast absolut gleiche; in Nr. 4 vermindert sich dieselbe ein wenig, von Nr. 5 bis 8 dagegen sehr bedeutend und ganz entsprechend der geringen Menge der dargebotenen und aufgenommenen Phosphorsäure. Man kann daraus entnehmen, dass wenn wegen Mangel an aufnehmbarer Phosphorsäure der Gehalt davon in der Trockensubstanz der ganzen Pflanze bis auf 0.33 pCt. und noch etwas tiefer sinkt, die Pflanze in allen Theilen zu einer geringeren Ausbildung gelangt. Es befindet sich dies auch im Einklange mit den Untersuchungen des unter normalen Verhältnissen gewachsenen Feldhafers, welcher bei guter Ausbildung in der Trockensubstanz (Stroh und Körner zusammengerechnet) durchschnittlich 0.44 pCt. Phosphorsäure enthält.

Sehr bemerkenswerth ferner ist es, dass in Nr. 1 bis 3, wo das Strohgewicht ein fast gleiches war, die Körnerbildung mit der Steigerung der Phosphorsäurenahrung entschieden eine immer vollkommene wurde. Dies war ganz besonders bei Nr. 1 zu beobachten, denn in der betreffenden Lösung hatten die Pflanzen ohne Ausnahme in jedem Jahre eine reichliche Anzahl von Körnern gebildet (jährlich 140 bis 120, durchschnittlich 180 vollkommene Körner, von denen 1000 Stück im lufttrockenen Zustande 38.2 Grm., wasserfrei 325 Grm. wogen), während in allen an Phosphorsäure ärmeren Lösungen die Körnerbildung, je nach den Witterungs- und sonstigen Verhältnissen, eine sehr wechselnde und stets weit geringere war. Man kann daher den körnertragenden Pflanzen an Phosphorsäure kaum jemals zu viel zur Aufnahme darbieten, während dies bezüglich der Stickstoffnahrung und auch des Kali's unter Umständen der Fall ist. Die grössere Phosphorsäuremenge wirkt immer wenigstens insofern günstig, als unter ihrem Einfluss die reichliche und vollkommene Körnerbildung um so mehr gesichert ist, wenn auch die geerntete Körnermenge bei weniger Phosphorsäurenahrung unter besonders günstigen äusseren Umständen eine eben so grosse sein kann.

In der Reinasche der Körner ist der procentische Gehalt an Phosphorsäure keinen grossen Schwankungen unterworfen und beträgt durchschnittlich 40.2 pCt., sehr nahe übereinstimmend mit dem Gehalt der kieselensäurefreien Reinasche der Körner des Feldhafers = 41.3 pCt.; auf die Trockensubstanz der Körner berechnet ist die Differenz eine etwas grössere (bei Wasserhafer = 1.00 pCt. und bei Feldhafer = 0.723 pCt.), aber doch bei weitem nicht so gross und so schwankend, wie für die Trockensubstanz des Strohes sich ergibt (Feldhafer durchschnittlich = 0.220 und Wasserhafer von 0.189 bis 0.813 pCt.). In Procenten der Reinasche sinkt die Phosphorsäuremenge bei dem Stroh des Wasserhafers nach den obigen Versuchen schliesslich auf 4.4 pCt., während dieselbe in der kieselensäurefrei gedachten Asche des Strohes vom Feldhafer im Mittel 9.1 pCt. beträgt.

Nach dem Mitgetheilten scheinen in der That die Wasserkulturen recht wohl dazu benutzt werden zu können, um über das Minimum der einzelnen Nährstoffe, welches noch zur vollkommenen Ausbildung einer Pflanze erforderlich ist, Aufklärung zu erhalten.

In der **mineralogischen Section** wurden folgende Vorträge von speciellerem chemischem Interesse gehalten.

Hr. Flight berichtete über die Farbe der Diamanten nach Versuchen von Hrn. N. Story Maskelyne und ihm selbst: Die Ursache der Färbung der Diamanten sei seit lange ein Problem. Durch Erhitzen verschwinde dieselbe vorübergehend oder bleibend. Ein von Hrn. Coster in Amsterdam 1867 in Paris ausgestellter rosenfarbiger Diamant von 29 Carat wurde durch diffuses Tageslicht in vier Mi-

nuten farblos und nahm durch Erhitzen in Asbest seine Farbe wieder an und behielt sie bei Abschluss des Tageslichts. Zu den folgenden Versuchen dienten zwei Diamanten vom Vaal-Fluss von schmutzig gelber Farbe, deren einer verändernden Versuchen unterworfen ward, während der andere zum Vergleich zurückbehalten wurde. Der erstere ward durch Erhitzen im Wasserstoffstrom in einem Porcelanrohr zur Rothgluth nach dem Erkalten farblos und nahm am Tageslicht seine Farbe wieder an. Auch beim Steigern der Temperatur und Anwendung von Chlor statt Wasserstoff blieb das Resultat dasselbe. Nach dreitägigem Bewahren im Dunkeln war der Stein noch farblos und gewann wieder am Tageslicht die Farbe zurück. Es scheint, dass diese Erscheinung mit der Phosphorescenz zusammenhängt, welche gewisse Diamanten am Licht gewinnen.

Von Demselben wurde über die von ihm und Hrn. N. Story-Maskelyne ausgearbeitete Destillationsmethode zur Bestimmung der Kieselsäure berichtet.

Ogleich bereits im Jahre 1870 in den „*Philosophical Transactions*“ beschrieben, sind doch einige einzuhaltende Vorsichtsmassregeln mittheilenswerth und die Form, welche die Methode jetzt angenommen hat. Eine Platinretorte von 30 cc. Inhalt ist mit einer Röhre versehen, welche nahe bis an ihren Boden reicht. Eine engere Röhre ist seitlich oberhalb des Tubulus der Retorte in die erste Röhre eingefügt und dient zum Zuleiten von Wasserstoff. Die weitere Röhre kann entweder mit einem Platinstopfen oder einem Platintrichter geschlossen werden, welcher oben mit einem Stopfen unten mit einer feinen Oeffnung versehen ist. Aus der Retorte tritt oben unterhalb ihres Halses ein gerades Abtheilungsrohr aus, das in eine rechtwinklich gebogene Platinröhre gut passt. Der verticale Arm der letzteren erweitert sich zu einem Cylinder, welcher bis an den Boden eines Reagenzrohrs reicht. Dieses Reagenzrohr, in welchem er durch einen Kork befestigt ist, fasst bei gehöriger Füllung 7.5 cc. oder 6.6 Gramm Ammoniaklösung vom spec. Gew. 0.88. Das abgewogene Mineral wird in die Retorte eingeführt, der tubulirte Platinstopfen in die Röhre mit Caoutschukfirniss und Caoutschuk befestigt. Man lässt dann einen Trichter voll von etwa 32procentiger sehr reiner Flusssäure (frei von Basen und Kieselsäure) einfließen, entfernt den Trichter und schliesst die Oeffnung. Darauf wird die Retorte, indem Wasserstoff oder Luft durchgeleitet wird, zwei Stunden lang im Wasserbade digerirt. Hierbei destillirt nur eine Spur von Fluorsilicium über; aber das Mineral ist zersetzt. Man erhitzt dann weiter im Paraffinbad auf etwa 132° und jetzt beginnt das Fluorsilicium überzugehen. In der Ammoniakflüssigkeit zeigen sich Flocken von Kieselsäure; sie wird wolkig und in 5—10 Minuten ist die Operation beendet. Man wiederholt dann die Operation mit frischer Flusssäure und frischem Ammoniak, um zu

sehen, ob sie vollständig vor sich gegangen ist. Die zweistündige Erhitzung im Wasserbade ist zu ihrem Gelingen wesentlich. Zusatz von Schwefelsäure in die Retorte verzögert die Destillation des Fluorsiliciums.

Die Ammoniaklösungen werden in einer Platinschale verdunstet während die Kieselsäure sich löst. Man lässt die Lösung des fluor Kieselsauren Ammoniums abkühlen, setzt Chlorkalium in kleinem Ueberschuss und die nöthige Menge von absolutem Alcohol zu und wägt das Kieselfluorkalium. Die Genauigkeit geht aus einem Vergleich dieser Methode mit der durch Schmelzung hervor. Ein Diopsidcrystall gab Kieselsäure

durch Schmelzung		durch Destillation
1.	2.	3.
53.51	53.54	53.46.

Sie hat den Vortheil, dass das Fluorkieselkalium viermal so viel wiegt, als die entsprechende Kieselsäure. Da die Methode für Meteoriten angewendet wurde und das Silicati darin häufig nur 0.2 gr. betrug, ist dieser Vortheil von Bedeutung. Die nicht gelatinisirenden meteorischen Silicate, Augit, Eustatit und Bronzit sowie Asmannit und rhombische Kieselsäure der Siderolithen von Breitenbach, Steinbach und Bittersgrün sind auf diese Weise analysirt worden.

Herr Flight berichtete endlich noch über die Versuche von W. Douglas Hermann und N. Story Maskelyne betreffs die Darstellung und Form von Phosphorkrystallen. Ein Stück Phosphor ward in eine Röhre neben deren Ende gelegt, die Luft durch Sprengel's Pumpe aus ihr entfernt und dieselbe dann zugeschmolzen und im Dunkeln aufbewahrt. Nach einigen Stunden, zuweilen gleich nach dem Zuschmelzen zeigen sich eine Reihe glänzender Punkte, die innerhalb zweier oder dreier Tage zu deutlichen Krystallen anwachsen. In einem Monat bis sechs Wochen erreichen diese einen Durchmesser von 3—5 Millimetern. Sie sind farblos, durchsichtig, diamantglänzend und stark lichtbrechend. Am Licht werden sie gelb und undurchsichtig. Sie zeigen die Flächen des Würfels Octaeders, Dodekaeders, Tetrakishexaeders, Triakisoctaeders und Icosittraeders.

Aus der zweiten allgemeinen Sitzung ist der Vortrag von Herrn Virchow über die Bedeutung der Naturwissenschaften für die sittliche Erziehung der Menschheit als eines der wesentlichsten Momente in der Wiesbadener Versammlung hervorzuheben.

In derselben Sitzung ward auf Antrag von Herrn Löwig als nächster Versammlungsort Breslau bestimmt.

Möge die nordische Stadt eine so erfolgreiche und befriedigte Versammlung von Naturforschern bei sich beherbergen, wie sie in diesem

Jahre in Wiesbaden getagt hat. Mögen vor allem die Wolken vom Horizonte verschwinden, welche Oken's Werk gegenwärtig bedrohen!

Die Geologen, Meteorologen und Astronomen sowie die Anthropologen und verschiedene Branchen der Medicin haben ebensoviele jährliche Specialversammlungen anberaumt ohne, wie es scheint, zu bedenken, dass der grösste Reiz der Naturforscherversammlungen auf dem Zusammentreffen von Forschern aller Fächer beruht. Die Gründe, welche zu diesen Absonderungen geführt haben, nämlich der Vorwurf, dass die für die Naturforscherversammlungen gewählten Orte den Specialinteressen der genannten Fächer nicht immer dienlich seien, sowie dass zu viel Zeit bei den Naturforscherversammlungen durch Feste vergeudet werde, diese Gründe, soweit sie stichhaltig sind, müssen sich bei allseitigem guten Willen unschwer beseitigen lassen.

381. A. Henninger, aus Paris 26. November 1873.

Academie, Sitzung vom 10. November.

Die vor der Academie von Neuem aufgeworfene Frage der Unschädlichkeit der Bleiröhren bei Wasserleitungen wurde durch Versuche der HH. Belgrand und Le Blanc entschieden bejaht. Die neuen Versuche bestätigen vollständig die schon vor langer Zeit gemachten Beobachtungen und zeigen, dass nur reines destillirtes Wasser Blei erheblich angreift, und dass geringe Salzengen (besonders Calciumsalze) das Metall vor jeglicher Oxydation schützen.

Im Gegensatze hierzu theilt Hr. Fordos mit, dass beim Schütteln von Bleikörnern mit Wasser eine gewisse Menge Bleicarbonat gebildet wird, und dass daher das übliche Reinigen von Flaschen mit Bleischrot vollständig zu verwerfen ist.

Hr. Berthelot zeigt, dass das Argument von Lagrange gegen die von Lavoisier aufgestellte Theorie des Athmungsprocesses nicht zutreffend ist, trotzdem es zu einem richtigen Schlusse geführt hat. Würde in der That aller von dem Blute aufgenommene Sauerstoff in den Lungen selbst zur Verbrennung verbraucht, so wäre, wie Hr. Berthelot mit Hülfe der thermischen Constanten darthut, die entwickelte Wärme nur sehr gering (für jede Einathmung ungefähr 0.1 Cal., d. i. fähig, 100 Grm. Wasser um 1° in der Temperatur zu erhöhen) und keinesfalls so bedeutend, dass, wie Lagrange meinte, eine Zerstörung der Lungen zu befürchten wäre, oder dass man selbst eine erhebliche Temperaturerhöhung dieses Organs beobachten könnte.

Hr. F. M. Raoult hat die Löslichkeit des Ammoniakgases in Wasser und verschiedenen Salzlösungen bestimmt. Neben einer Reihe von Zahlenresultaten stellt er folgendes Gesetz auf, welches bei allen