

Ein Punkt bedarf noch der Aufklärung: Hoppe-Seyler und Baumann geben in Uebereinstimmung mit Neubauer den Schmelzpunkt des Methylhydantoïns zu 145° an, ich fand ihn, wie bemerkt, etwa bei 156° ; mein Bruder, dem ich eine kleine Probe schickte (es ist dasselbe Präparat, das zur Analyse gedient hat), an einem gewöhnlichen bis -45° in die Schwefelsäure tauchenden Thermometer bei $154-155^{\circ}$, an einem Geissler'schen, das bis $+80^{\circ}$ in die Säure tauchte, bei $157-158^{\circ}$.

Ich habe wohl kaum nöthig, hinzuzusetzen, dass ich durch diese Mittheilung nicht beabsichtige, Prioritätsansprüche betreffs der Synthese der Methylhydantoïnsäure gegenüber Hoppe-Seyler und Baumann geltend zu machen.

Correspondenzen.

42. A. Henninger, aus Paris 17. Januar 1874.

Academie, Sitzung vom 22. December.

Hr. Berthelot legt der Academie seine ausführlichen Untersuchungen über die Stabilität und wechselseitigen Umwandlungen der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs dar; ich habe hierüber schon letzthin berichtet.

Hr. Maudet hat die Zusammensetzung einiger Pflanzengewebe ermittelt; er hat z. B. in dem Reispapiere (Mark von *Aralia papyrifera*) Cellulose, Medullose und Pectinkörper aufgefunden und bestimmt: in dem Hollundermark finden sich fast keine Pectinkörper, dagegen Vasculose und Fibrose vor. Die von dem Verfasser erhaltenen Zahlenresultate sind nur als vorläufige zu betrachten, und ich gebe sie deshalb hier nicht wieder.

Hr. A. Terreil hat eine Reihe Versuche über die Bildung des Kermes angestellt, deren Resultat er heute der Academie unterbreitet.

Zur Bereitung des Kermes auf nassem Wege kann nur Natriumcarbonat und nicht das Kaliumsalz angewendet werden; denn letzteres wirkt nicht auf Schwefelantimon ein, und es bildet sich weder Kaliumantimonsulfosalz, noch Kermes. Reines Kaliumcarbonat (aus Sulfat durch Barythydrat und nachherige Behandlung mit Kohlensäure dargestellt) wirkt nicht einmal spurenweise ein, und auf dieses entgegengesetzte Verhalten des Kalium- und Natriumsalzes kann man ein Verfahren gründen, um die Gegenwart von Natrium in Kaliumcarbonat zu ermitteln. Nach Hrn. Terreil soll man sogar die Natriummenge quantitativ bestimmen können.

Bereitet man Kermes auf trockenem Wege, so ist Kaliumcarbonat vorzuziehen; denn bei Anwendung von Natriumcarbonat bleibt viel

Antimon in Lösung, und man erhält eine nur geringe Ausbeute an Kermes.

Calciumcarbonat greift Schwefelantimon auf feuchtem Wege nicht an; Kalkmilch löst es auf; aber die Flüssigkeit setzt nur wenig Kermes ab; bei weitem die grössere Menge Antimon bleibt als Sulfosalz in Lösung. Baryt und Strontianhydrat sind ohne Einwirkung auf Schwefelantimon.

Academie, Sitzung vom 29. December.

Hr. A. Béchamp zeigt an, dass es ihm gelungen, aus dem Hühnereweiss, Eigelb, Blutserum und der Milch mehrere ganz verschiedene Proteinkörper zu isoliren. Er giebt zunächst nur die Resultate seiner Untersuchungen, ohne der Mittel zu erwähnen, welche ihm die Trennung der verschiedenen Stoffe ermöglichen.

Alle diese Substanzen drehen die Schwingungsebene des polarisirten Lichts nach liuks.

Eiweiss. Dasselbe enthält neben dem löslichen Albumin zwei andere Proteinkörper, von denen der eine eine Zymose, d. h. fähig ist, Stärke in den löslichen Zustand überzuführen, ohne jedoch dieselbe in Dextrin oder Zucker zu verwandeln. Die Zymose wird durch Alkohol aus ihrer Lösung gefällt, behält aber ihre Löslichkeit in Wasser bei.

Es wurden folgende Rotationsvermögen für gelbes Licht beobachtet.

Albumin von Wurtz	33.1 ⁰
- - - nach Zusatz von Essigsäure . . .	32.7 ⁰
- - - nach Zusatz von Natriumcarbonat	34.4 ⁰
Zweites lösliches Albumin	53.6 ⁰
Zymose des Eiweisses	70.8 ⁰

Eigelb. Dasselbe enthält zuerst einen organisirten Albuminkörper, die Microzyma des Gelbs, und ausserdem zwei lösliche Albumine, von denen das eine durch die Fällung mit Alkohol unlöslich wird, während das andere seine Löslichkeit in Wasser beibehält. Letzterer Körper, die Lecithozymose, dreht die Polarisationssebene um 46.5⁰.

Kuhmilch. Dieselbe enthält neben Casein ein Albumin und eine Zymose. Hr. Béchamp giebt folgende Drehungsvermögen:

Casein geronnener Milch in Natriumcarbonatlösung . .	111.7 ⁰
- frischer Milch - - - . . .	109.7 ⁰
- - - Essigsäure gelöst	80 ⁰
Lactalbumin in Natriumcarbonat	64.8 ⁰
- in Essigsäure	54.5 ⁰
Galactozymose in Wasser	40.7 ⁰
Protein aus Eiweiss bereitet.	
Protein in Natriumcarbonat gelöst	36.6 ⁰
- - Essigsäure	26.3 ⁰

Serumalbumin. Hrn. Béchamp ist es gelungen, dasselbe in löslichem Zustande zu erhalten; es besteht aus zwei Körpern, einem Albumin, welches fast das doppelte Drehungsvermögen des Albumins von Wurtz besitzt, und einer Zymose. Hr. Béchamp zieht aus seinen Untersuchungen den Schluss, dass die Proteinkörper verschiedenen Ursprungs vollständig verschiedene Körper sind und nicht als Verbindungen eines einzigen Grundstoffes mit Mineralkörpern betrachtet werden können.

Vergangenes Jahr hatte Hr. Janovsky ¹⁾ gezeigt, dass der feste Rückstand, welcher beim Auflösen von Arsenzink in Salzsäure bleibt, nicht, wie Wiederhold behauptet, fester Arsenwasserstoff $As^2 H$, sondern einfach feinvertheiltes Arsen ist.

Hr. Engel, sich auf sehr präzise Versuche stützend, bestätigt heute die Angabe Janovsky's und zeigt, dass auch beim Reduciren von Arsenchlorür mit unterphosphoriger Säure kein Arsenwasserstoff, sondern metallisches Arsen erhalten wird.

Hr. Engel hat den nach den Angaben von Wiederhold bereiteten pulverförmigen Körper mit Kupferoxyd verbrannt und dabei niemals eine Spur Wasser erhalten; andererseits giebt der Körper beim Erhitzen keine Spur Wasserstoffgas, sondern nur etwas Luft ab. Das pulverförmige Arsen condensirt nämlich Luft, welche beim Verweilen im luftleeren Raume entweicht, aber an der Luft wieder rasch aufgenommen wird; beim Wägen kann man eine rasche Gewichtszunahme beobachten. Diese Luft wird beim Erhitzen wieder abgegeben, und da Wiederhold das Gas, welches sich beim Erhitzen entwickelt, als Wasserstoff betrachtet und einfach gemessen hat, so erklärt sich sein Irrthum leicht.

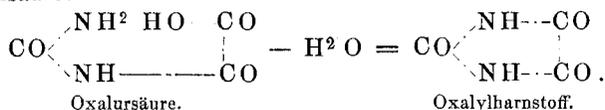
Hr. F. Wurtz theilt mit, dass Jod auf Harnsäure in gleicher Weise, nur weniger heftig, wie Chlor oder Brom einwirkt und Alloxan erzeugt.

Hr. Grimaux hat eine Reihe synthetischer Untersuchungen über die Harnsäurederivate begonnen und legt der Academie eine erste Abhandlung über die Synthese der Parabansäure aus Oxalursäure vor.

Man übergießt diese Säure mit Phosphoroxychlorid und erhitzt das Gemenge in einer Retorte im Oelbad auf 200° , bis die Salzsäureentwicklung aufhört. Man hat alsdann nur den Rückstand in Wasser zu lösen, einzudampfen, mit Alkohol aufzunehmen und nach abermaligem Abdampfen denselben aus kochendem Wasser umkrystallisiren zu lassen, um Krystalle reiner Parabansäure zu erhalten. Die Identität dieses Produktes mit der Parabansäure wurde durch vergleichende Constatirung der Eigenschaften, Analyse der Säure und des Silbersalzes und Ueberführung in Oxalursäure festgestellt. Fol-

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 216.

gende Gleichung versinnlicht die Umwandlung der Oxalursäure in Parabansäure:



Hr. Grimaux schlägt vor, den Namen Parabansäure, der Nichts über die Natur dieses Körpers ausdrückt, durch den rationellen Namen Oxalylharnstoff zu ersetzen. Er zeigt ferner an, dass er eben damit beschäftigt ist, die Succinursäure in Succinylharnstoff überzuführen.

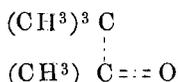
Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 2. Januar 1874.

Die Sitzung war fast vollständig durch die Wahlgeschäfte ausgefüllt; es wurden erwählt die Herren A. Wurtz, Präsident; E. Jungfleisch, A. Gautier, Vice-Präsidenten; E. Grimaux, Bibliothekar; Lamy, Déherain, Cailliot, Bouchardat, Fordos, Ausschussmitglieder.

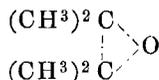
Hr. Berthelot macht sodann einige Bemerkungen über die Titrirungen mit Kaliumpermanganat; nach zahlreichen Versuchen ist er zu dem Schlusse gelangt, dass titrirte Oxalsäurelösung am passendsten zur Titrestellung der Permanganatlösung ist.

Hr. Tommasi zeigt der Gesellschaft an, dass er eine Untersuchung über die Einwirkung von Chlorbenzyl auf Kampher bei Gegenwart von etwas Zinkstaub begonnen hat. Auf die Resultate dieser Reaction, die bis heute noch sehr unvollkommen sind, werde ich später Gelegenheit haben, zurückzukommen.

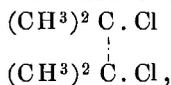
Hr. Friedel giebt einige theoretische Betrachtungen über die Constitution des Pinacolins und glaubt die von Butlerow vorge-schlagene Formel



verwerfen, dagegen die von ihm und Hrn. Silva aufgestellte Formel



aufrecht erhalten zu müssen. Er ist der Ansicht, dass es viel natürlicher sei, eine Molekulartransposition bei der Oxydation des Pinacolins zu Trimethyleessigsäure, als bei der einfachen Deshydratation des Pinacons anzunehmen. Uebrigens sprachen auch die Beobachtungen der Herren Friedel und Silva direct für die letztere Formel, denn Pinacolin und Pinacon liefern dasselbe Chlorid:



dessen Ableitung aus der Butlerow'schen Formel unmöglich ist.

Academie, Sitzung vom 5. Januar.

Hr. D. Gernez macht einige Angaben über die Bedingungen der Bildung prismatischer Boraxkrystalle mit 10 Mol. H^2O und octaëdrischer Krystalle mit 5 Mol. H^2O . Bereitet man eine wenig übersättigte Boraxlösung, so erhält sie sich beliebig lange unverändert; bringt man sie aber mit einer Spur von prismatischem Borax in Berührung, so setzt sie prismatische Krystalle ab; ist die Lösung stark übersättigt, enthält sie zum Beispiele 1.5 Thl. Salz auf 2 Thl. Wasser, und wird sie vor den Staubtheilchen der Luft bewahrt, so krystallisirt sie freiwillig und lässt octaëdrische Boraxkrystalle anschiessen. Dieselbe Thatsache kann beobachtet werden, wenn man eine beliebige Boraxlösung bei 10—12° im luftverdünnten Raume verdunsten lässt.

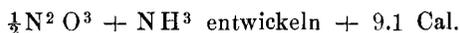
Es liegt daher kein Grund vor, die Annahme beizubehalten, dass der Borax in der Hitze eine Veränderung in seiner Constitution erleidet und deshalb über 56° in Octaëdern anschiesset.

Academie, Sitzung vom 12. Januar.

Hr. Berthelot legt der Academie eine umfassende Abhandlung über die Wärmetönung bei der Bildung der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs vor. Er handelt von der

- 1) Ueberführung der Nitrite in Nitrate,
- 2) Bildung der Nitrite und Nitrate von den Elementen aus.

Das Bariumnitrit, welches Hr. Berthelot in sehr reinem Zustande erhalten; und dessen Zusammensetzung im krystallisirten Zustande der Formel $(NO^2)^2 Ba + H^2O$ entspricht, absorbirt beim Auflösen in Wasser 8.60 Cal., das wasserfreie Salz 5.68 Cal.; daher ist die Bindung des Wassers von der Wärmetönung + 2.92 Cal. begleitet. $N^2O^3 + BaO$ entwickelt + 21 Cal. Das Ammoniumnitrit $NO^2 \cdot NH^4$, über dessen Darstellung und Eigenschaften ich letzthin berichtet, absorbirt beim Lösen in Wasser 4.75 Cal.



Hr. Berthelot hat das Bariumnitrit durch verschiedene Oxydationsmittel in Nitrat verwandelt und diese Reactionen thermisch untersucht.

- 1) Durch gasförmiges Chlor. Eine bekannte Menge titrirten Barytwassers wird durch Einleiten von Chlorgas unvollständig in Bariumhypochlorit verwandelt und die absorbirte Chlormenge durch Wägen ermittelt. Darauf vermischt man die Flüssigkeit mit einer ganz genau äquivalenten Menge Bariumnitrits in wässriger Lösung und fügt endlich einen bedeutenden Ueberschuss verdünnter Salzsäure zu. Das nascirende Chlor oxydirt augenblicklich die in Freiheit gesetzte salpetrige Säure und wird zu Chlorwasserstoff. Aus der hierbei eintretenden Wärmetönung berechnet sich nach Bestimmung der übrigen

Constanten des Versuches die Zahl + 44.2 Cal. für die Umwandlung von $(\text{N O}^2)^2 \text{Ba}$ in $(\text{N O}^3)^2 \text{Ba}$.

2) Durch Bariumhyperoxyd. Dasselbe wurde durch Salzsäure in Wasserstoffsperoxyd übergeführt und Letzteres zur Oxydation der salpetrigen Säure angewendet. Diese Versuche ergeben + 42.6 Cal.

3) Durch Kaliumpermanganat. Hr. Berthelot hat dabei die Zahl + 42.2 erhalten.

Als Mittel dieser Zahlen ergeben sich 42.5 Cal. Die Oxydation von $\text{N O}^2 \cdot \text{NH}^4$ zu $\text{N O}^3 \cdot \text{NH}^4$ in gelöstem Zustande entwickelt + 21.6 Cal.; bei dem Silbersalze wurden 20.1 Cal. gefunden.

Hr. Berthelot hat endlich die Wärmetönung bei der Bildung der salpetrigen Säure aus den Elementen von der Wärmetönung bei der Zersetzung des Ammoniumnitrits zu N^2 und $2\text{H}^2\text{O}$ abgeleitet. Zur Ausführung des Versuches bringt Hr. Berthelot eine abgewogene Menge des Nitrits mit sehr wenig Wasser in den sehr schmalen Raum zwischen 2 concentrischen sehr dünnen Glaskugeln, die von einer dritten mit Luft angefüllten Kugel umgeben sind. Das ganze System befindet sich in dem Wasser des Calorimeters. In die innere Kugel giesst man eine bekannte Menge heissen Wassers von bekannter Temperatur, ungefähr 80° ; das Nitrat zersetzt sich unter Entwicklung von Stickstoff, der ein in dem Calorimeter untergetauchtes Schlangenrohr durchstreift und aufzufangen und gemessen wird. Sobald die Reaction sich verlangsamt, zertrümmert man die ganze Glasvorrichtung, bestimmt die Temperaturerhöhung und vermittelt zur Controle die nicht zersetzte, folglich noch in dem Calorimeterwasser enthaltene Nitritmenge. Man hat alsdann alle Data zur Berechnung der bei der Zersetzung des Ammoniumnitrits stattfindenden Wärmetönung. Hr. Berthelot erhielt in 4 Versuchen folgende Zahlen: + 78.2 Cal., + 80.4 Cal., + 76.8 Cal., + 81.2 Cal. Bei Annahme der Zahl 80.4 Cal., welche einem Versuche entspricht, in dem die grösste Menge (0.89 Grm.) Nitrit zersetzt worden, berechnet sich hieraus, dass die Verbindung $\text{N}^2 + \text{O}^3 = \text{N}^2 \text{O}^3$ in Lösung von der Wärmetönung — 25.9 Cal. begleitet ist; $\text{N}^2 + \text{O}^5 = \text{N}^2 \text{O}^5$ in Lösung ergibt — 7.7 Cal. Sowohl salpetrige Säure, als auch Salpetersäure sind daher unter Wärmeabsorption gebildet.

Hr. J. Personne legt der Academie eine Abhandlung über Verbindungen von Chloral mit Proteinkörpern vor, deren ich schon in einer meiner letzten Correspondenzen erwähnt.

Hr. Musculus bedient sich zur Aufsuchung von Harnstoff in Flüssigkeiten eines Papiers, worauf er Harnferment abgesetzt hat. Er bereitet dasselbe durch Filtriren von in ammoniakalischer Gährung begriffenem Harn durch Papierfilter, Auswaschen des Filters und Trockenlassen bei $35\text{--}40^\circ$; endlich färbt er dasselbe mit etwas Cur-

cuma, trocknet von Neuem und bewahrt in verschlossenen Gefässen auf. Um mit diesem Papiere, welches ziemlich lange seine Wirksamkeit zu behalten scheint, Harnstoff in einer Flüssigkeit aufzusuchen, hat man dasselbe nur in die neutrale Flüssigkeit einzutauchen. Enthält dieselbe Harnstoff, so verwandelt das Ferment denselben in Ammoniumcarbonat um, und das Papier färbt sich nach kurzem an verschiedenen Stellen braun.

Hr. Vesque hat durch sehr langsames Zusammenbringen (durch Diffusion oder Capillarität) von Chlorcalcium mit Kaliumoxalat in verschiedenen Medien das Calciumoxalat in einer ganzen Reihe verschiedener Krystallformen oder vielmehr Krystallanordnungen, von denen einige den Formen des oxalsanren Kalkes der Pflanzen gleichen, erhalten.

43 A. Kuhlberg aus St. Petersburg vom 13. 25. December und 10. 22. Januar 1874.

Hr. Lasarenko hat aus dem Spermaceti und aus dem Cetylalkohol dargestelltes Ceten untersucht und gefunden, dass es alle Anzeichen einer reinen chemischen Verbindung hat. Man kann es daher nicht als ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe betrachten, wie das neulich von Elissafoff (diese Berichte VI, 1176) angenommen wurde. Hr. Lasarenko bestimmte die physikalischen Eigenschaften, die Dampfdichte und den Ausdehnungscoefficienten. Er fand im Gegensatz zu früheren Angaben, dass das Ceten in Alkohol sehr wenig löslich ist. Bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid bildet sich die Sulfocetensäure, welche als feste, dem Wachse ähnliche Masse erhalten wird, die bei 18° schmilzt, in Wasser unlöslich ist, in Alkohol und Aether aber sich in jedem Verhältnisse löst. Das Kalisalz $C_{16}H_{31}SO_3K$ krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei 105—110° schmelzen und sich in 98—99 Th. Wasser lösen. Es wurden ferner untersucht die Salze des Magnesiums, Bariums, Strontiums, Nickels, Kupfers, Silbers etc., die meist gut krystallisiren.

Im Anschluss zu den schon auf der Naturforscherversammlung in Kasan gemachten Angaben über die Reaction zwischen Eisenchlorid und den isomeren Naphtolen (diese Berichte VI, 1252) giebt Hr. Dianin folgende Ergänzungen. Die von ihm erhaltenen Oxydationsprodukte der Naphtole, die α - und β -Verbindung $C_{20}H_{14}O_2$, erwiesen sich bei näherer Untersuchung als Dinaphtole, da man bei der Behandlung der β -Verbindung mit Benzoylchlorid zwei Produkte erhält: $C_{20}H_{13}(C_7H_5O)O_2$ und $C_{20}H_{12}(C_7H_5O)_2O_2$. Die erste Verbindung krystallisirt in rhombischen Blättchen und schmilzt bei 204°, die zweite giebt vierseitige Prismen, die bei 160° schmelzen. Beide