

im unteren Gefässe befindet und beim Kochen als Gas den höher liegenden Braunstein durchdringt. Eine besondere Variation des Wasserstoffapparates zum Zwecke der Arsenikbestimmung nach Marsh zeichnet sich nicht am wenigsten durch Nettigkeit und sinnreiche Einrichtung bei allen Anforderungen der Zweckmässigkeit aus. Die kleine Hebevorrichtung mit Schwimmer ist z. B. zur Anwendung beim Waschen von Niederschlägen bestimmt.

Ich hoffe, nächstens über einige Untersuchungen im hiesigen Laboratorium, die noch nicht abgeschlossen vorliegen, berichten zu können.

Lund, den 14. März 1874.

140. A. Hønninger, aus Paris 25. März 1874.

Academie, Sitzung vom 9. März 1874.

Die HH. P. A. Favre und Valson haben die Dichte der Lösungen einer Reihe von Salzen, Säuren und Basen, welche auf 1 Liter Wasser 1 Aequivalent der Substanz enthalten, bestimmt und daraus die bei der Auflösung stattfindende Contraction berechnet. Sie haben ferner ermittelt, welche Volumveränderungen das Sättigen einer solchen Säurelösung mit der Lösung einer Basis begleitet. Da die Abhandlung hauptsächlich Zahlenresultate enthält, welche nicht leicht zusammengefasst werden können, so erlaube ich mir, dieselben hier nicht wiederzugeben.

Die HH. L. Troost und P. Hautefeuille haben das Wasserstoffpalladium Graham's einer neuen Untersuchung unterworfen, nach der sie die Existenz einer bestimmten Verbindung Pd_2H annehmen, welche den Ueberschuss an Wasserstoff einfach aufgelöst enthält, während Graham das mit Wasserstoff beladene Palladium als der Formel PdH entsprechend zusammengesetzt angesehen hatte. Sie ziehen diesen Schluss aus folgenden Versuchen.

Erhitzt man Wasserstoffpalladium auf 100° in einer mit Manometer versehenen und mit der Quecksilberluftpumpe von Sprengel in Verbindung stehenden Röhre und entfernt von Zeit zu Zeit theilweise den freigewordenen Wasserstoff, so beobachtet man, dass im Anfange die Spannung des Wasserstoffs nach jedesmaligem Auspumpen rasch sinkt, dass aber bald ein Moment eintritt, wo der Druck des Wasserstoffs constant bleibt; das Wasserstoffpalladium hält alsdann 600 Volume Wasserstoff zurück, was der Formel Pd_2H entspricht.

Von diesem Momente an verhält sich also der Palladiumwasserstoff wie eine chemische Verbindung, die einer Dissociation unterliegt, d. h. er besitzt einen constanten Dissociationsdruck, während im

Anfange des Versuchs der überschüssige, einfach in der Wasserstoffpalladiumlegirung aufgelöste Wasserstoff einen bedeutend stärkeren und mit der Wasserstoffmenge rasch abnehmenden Druck verursacht hatte.

Die folgende kleine Tabelle giebt in Millimetern den Dissociationsdruck der Verbindung Pd_2H für verschiedene Temperaturen:

Temperatur.	Dissociationsdruck.	Temperatur.	Dissociationsdruck.
20	10 ^{mm}	100	232 ^{mm}
30	16	110	336
40	25	120	467
50	36	130	624
60	50	140	812
70	65	150	1104
80	106	160	1475
90	160	170	1840.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass der Körper bei 140° vollständig dissociirt ist und oberhalb dieser Temperatur nur unter Druck existiren kann.

Hr. Terreil beschreibt ein Verfahren zur Gerbsäurebestimmung, worüber ich letzthin schon berichtet habe.

Academie, Sitzung vom 16. März 1874.

Die HH. Berthelot und Jungfleisch berichten über thermische Untersuchungen über die verschiedenen Weinsteinsäuren.

Die rechtsdrehende Weinsäure $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6 = 150$ Grm. absorbiert, wenn sie bei 9°.7 in 40 Theilen Wasser gelöst wird, — 3.275 Cal., bei 21° und derselben Concentration — 3.410 Cal. Die bei der Auflösung absorbierte Wärme steigt daher mit der Temperatur, während gewöhnlich bei den Salzlösungen das Gegentheil stattfindet.

Für die linksdrehende Weinsäure wurde dieselbe Auflösungswärme — 3.270 Cal. gefunden.

Bei der Auflösung der Traubensäure wurde ein viel grösserer Werth erhalten. Für $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6 = 150$ Grm. — 5.420 und für die krystallisirte Säure $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6 + \text{H}^2\text{O} = 168$ Grm. — 6.90 Cal. Die Vereinigung von H^2O und $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6$ ist daher von der Wärmeentwicklung 6.90 — 5.42 = 1.48 begleitet.

Die Auflösung der inactiven, nicht zerlegbaren Weinsäure ist fast von derselben Wärmeabsorption begleitet, gefunden — 5.240 Cal.

Vermischt man Lösungen von rechts- und linksdrehender Weinsäure, so tritt eine kaum bemerkliche Temperaturerhöhung ein; aber trotzdem haben die beiden Säuren sich zu Traubensäure vereinigt. Die Verfasser schliessen aus einigen sehr ingenüösen Versuchen, dass die Verbindung der beiden Säuren rasch stattfindet, dass dieselbe aber sehr wahr-

scheinlich nicht vollständig ist, und dass in der Lösung gleichzeitig Traubensäure und rechts- und linksdrehende Weinsäure nebeneinander bestehen. Ebenso findet bei der Auflösung der krystallisirten Traubensäure eine theilweise Dissociation in die beiden Componenten statt.

Bei dem Vermischen der Lösungen rechts- und linksdrehender Säure tritt eine Wärmetönung von $+0.12$ Cal. ein, und hieraus berechnet sich für die Wärmetönung bei der Verbindung der beiden Säuren in festem Zustande zu fester Traubensäure die Zahl $+4.43$ Cal.

Hr. Berthelot hat ferner die thermischen Constanten des zweiten krystallisirten Schwefelsäurehydrats $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$ bestimmt. Dasselbe entwickelt in krystallisirter Form bei seiner Auflösung in Wasser $+7.12$ Cal., während es in geschmolzenem Zustande $+10.80$ Cal. entwickelt; daraus leitet man für die Schmelzwärme die Zahl $+3.68$ Cal. ab.

Die Verbindung von SO^4H^2 mit H^2O (beide in flüssigem Zustande) zu flüssigem Dihydrat $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$ entwickelt $+6.12$ Cal.; während bei der Verbindung derselben Körper in festem Zustande zu festem Dihydrat $+7.50$ Cal. frei werden.

Das Dihydrat $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$ ist die beständigste der Verbindungen des Schwefelsäurehydrats mit Wasser; man gelangt zu demselben Schlusse, wenn man die Resultate von Favre über die Wärmetönungen beim Vermischen von Wasser mit Schwefelsäure und die Untersuchungen von Regnault über die Dampfspannungen der Mischungen von Schwefelsäure und Wasser discutirt.

Die HH. Troost und Hautefeuille haben die Verbrennungswärme der verschiedenen Arten des amorphen Phosphors bestimmt. Wie bekannt, besitzt der amorphe Phosphor verschiedene Eigenschaften, je nach der Temperatur, bei der er erhalten worden. Bei 265° bereitet, bildet er eine schön rothe Masse mit glasigem Bruch; bei 440° ist er orangefarben und von mattem Bruche; über 500° wird er von Neuem dichter und besitzt eine grau-violette Farbe; bei 580° besitzt er einen muscheligen Bruch und ist in dünnen Schichten durchsichtig. Bei dieser Temperatur scheint der amorphe Phosphor eine anfangende Schmelzung zu erleiden, und man findet häufig im Innern der Stücke Drusen von rubinrothen Krystallen.

Dieser krystallisirte rothe Phosphor besitzt bei 0° die Dichte 2.34 und entwickelt bei der Oxydation mit Jodsäure 5272 Cal. per Gramm.

Die bei 265° bereitete und von gewöhnlichem Phosphor vollständig befreite Modification hat die Dichte 2.148 bei 0° und entwickelt bei der Verbrennung 320 Cal. mehr, als der krystallisirte rothe Phosphor.

Bei 360° bereiteter Phosphor besitzt die Dichte 2.19 und eine Verbrennungswärme, welche die obige Zahl um 290° Cal. übersteigt.

Endlich bei 500° dargestellter Phosphor bietet die Dichte 2.293 dar, und bei 580° entstandener, theilweise geschmolzener amorpher

Phosphor entwickelt bei der Verbrennung 50 Cal. mehr als die rothe krystallisirte Modification.

Hr. Stanislas Meunier, auf den Troilit (Eisensulfid einiger Meteoreisenmassen) zurückkommend, erklärt denselben als eine Varietät des Magnetkieses, Fe^7S^8 , und stützt sich dabei hauptsächlich auf die Thatsache, dass Troilit oder Magnetkies das Kupfer aus Kupfervitriol nicht ausfällen, während einfach Schwefeleisen, genau wie metallisches Eisen, die Fällung des Kupfers veranlasst. Die von Hrn. Rammelsberg beobachtete Zersetzung von Chlorquecksilber durch Troilit hat Hr. Meunier nicht erhalten können.

Ferner entwickelt Troilit beim Behandeln mit einer wässerigen Lösung von Kaliumbisulfat keine Spur Schwefelwasserstoff, während einfach Schwefeleisen bei dieser Behandlung leicht Schwefelwasserstoff liefert.

Hr. Radominski berichtet über ein zu Korarfvet bei Fahlun (Schweden) gefundenes Mineral, welches ein Fluorphosphat des Ceriums darstellt. Dasselbe bildet grosse, gelbe oder bräunliche Krystalle, deren Flächen sehr schlecht ausgebildet sind. Dichte 4.93. Salzsäure schliesst es nur unvollkommen unter Chlorentwicklung auf; Schwefelsäure und Kaliumbisulfat greifen es leicht an. Das Mineral ergab bei der Analyse:

Ceroxyd (Lanthan- und Didymoxyd)	67.40
Kalk	1.24
Magnesia	Spuren
Eisenoxyd	0.32
Phosphorsäure	27.38
Fluor	4.35
	<hr/>
	100.69.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 20. März 1874.

Hr. Ivon hat vor ungefähr Jahresfrist ein Verfahren zur Harnstoffbestimmung angegeben, das sich auf die Zersetzung des Harnstoffs durch unterbromigsaures Natrium in der Kälte gründet, und er hat einen sehr bequemen und einfachen Apparat zur Ausführung der Bestimmungen beschrieben. Derselbe besteht im Wesentlichen aus einer schmalen, hohen Glocke, die in $\frac{1}{10}$ Cubikcentim. eingetheilt ist und oben einen Glashahn trägt, über dem sich ein kurzes Röhrenstück von demselben Durchmesser, wie die Glocke, das ebenfalls eingetheilt ist, befindet.

Man füllt den ganzen unteren Theil des Apparats über der Quecksilberwanne mit Quecksilber, misst in dem oberen Theile 2—3 C. C. Harn ab, lässt denselben durch Oeffnen des Hahnes in den unteren Theil fließen, wäscht etwas mit Wasser nach und füllt sodann das obere Röhrenstück mit unterbromigsaurem Natrium. Lässt man endlich letztere Flüssigkeit rasch durch Oeffnen des Hahnes in den unteren

Theil gelangen, so beobachtet man augenblicklich eine Gasentwicklung, die nach 5—6 Minuten beendet ist; man hat alsdann nur den freigewordenen Stickstoff zu messen, um den Harnstoffgehalt berechnen zu können. 0.1 Grm. Harnstoff liefern 37 C. C. Stickstoff.

Hr. Magnier hat nun dieses Verfahren einer sehr sorgfältigen Prüfung, deren Resultate er heute der Gesellschaft vorlegt, unterworfen.

Die Zersetzung des Harnstoffs ist in der That vollständig; ebenso wird aus Kreatinin der Stickstoff vollständig in Freiheit gesetzt. Harnsäure liefert in der Kälte fast genau die Hälfte ihres Stickstoffs, während bei 100° ihre Zersetzung vollständig ist. Die directe Bestimmung des Harnstoffes im Harne ist daher mit Fehlern behaftet.

Dasselbe Verfahren kann auch zur Bestimmung der Harnsäure dienen: man hat nur zuerst das vom Harne direct gelieferte Stickstoffvolumen zu bestimmen, sodann die Harnsäure durch Bleizuckerlösung auszufällen und eine zweite Stickstoffbestimmung auszuführen. Da die Harnsäuremenge gewöhnlich gering ist, so hat Hr. Magnier den Apparat I von's in der Art abgeändert, dass er mit einem grösseren Harnvolumen operiren kann.

Hr. Schützenberger macht eine interessante Mittheilung über die Sauerstoffabsorption durch Hefe und zeigt eine Anwendung dieser Eigenschaft zu einer sehr eleganten Demonstration der Verwandlung des arteriellen Blutes in venöses Blut durch Sauerstoffabgabe. Taucht man nämlich Blut, das in einer dünnen Membran eingeschlossen ist, in Wasser, in welchem Hefe aufgeschlemmt ist, und setzt man das Ganze einer Temperatur von 35° aus, so absorbirt die Hefe den Sauerstoff des arteriellen Blutes, und nach 1 Stunde ungefähr ist das Blut venös geworden. Beim Schütteln an der Luft nimmt es von Neuem wieder Sauerstoff auf und wird wieder arteriell.

Herr Schützenberger hat einen Apparat angefertigt, der das Phänomen des Blutlaufes noch besser versinnlicht; denn er lässt in denselben rothes (arterielles) Blut eintreten und erhält am anderen Ende schwarzes (venöses) Blut, das er von Neuem mit Sauerstoff sättigt und in den Apparat zurücktreibt.

Hr. Radominski beschreibt ein neues, von ihm in Schweden aufgefundenes Mineral (siehe oben).

Hr. Personne hat beobachtet, dass sich beim Aufbewahren von Chloralhydrat in verschlossenen Gefässen eine gewisse Menge Chlorkohlenoxydgas bildet.

Hr. Cailliot legt der Gesellschaft die ersten Resultate einer Untersuchung über Pimarsäure und verwandte Körper vor; es ist dies die Frucht langjähriger Arbeiten, welche Hr. Cailliot mit wunderbarer Beharrlichkeit und Geduld über diesen noch wenig aufgeklärten und mit Schwierigkeiten aller Art verknüpften Gegenstand durchgeführt hat.

Die Pimarsäure, welche Laurent aus dem Terpentinharz ausgezogen hat, schmilzt wirklich, wie dieser Chemiker angegeben, bei 125° . Versucht man dieselbe aus altem Harz zu isoliren, so gelingt es nie, sie in reinem Zustande zu erhalten, und hieraus erklären sich die viel zu hohen und von einander abweichenden Resultate, welche verschiedene Chemiker erhielten.

Sie krystallisirt in mehr oder weniger gestreckten, ellipsoïdalen Formen, die sich nach einiger Zeit in achteckige Krystalle verwandeln; Hr. Cailliot beschreibt sehr ausführlich die verschiedenen Formen und Umwandlungen dieser Krystalle; es würde jedoch zu weit führen, auf die Einzelheiten einzugehen. Die Säure oxydirt sich leicht an der Luft und ist im Allgemeinen wenig beständig.

In 5.5 pCt. alkoholischer Lösung lenkt sie die Polarisationssebene des gelben Lichtes der Natriumflamme um $-92^{\circ}.7$ ab; aber das Drehungsvermögen nimmt mit der Concentration ab; so ist dasselbe für die 25 procentige Lösung nur noch $-78^{\circ}.79$. In Lösung in Methylalkohol oder Aether verhält sie sich ähnlich. Die Lösungen in Essigäther, Benzol und Toluol drehen um -81° , und bei beiden letzteren Lösungsmitteln ändert sich das Rotationsvermögen nicht mit der Concentration. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff zeigt ein ganz eigenthümliches Verhalten; sie lenkt das polarisirte Licht nur um -11.5° ab; gleichzeitig hat die gelöste Säure eine bedeutende Veränderung erlitten: sie hat sich grösstentheils in rechtsdrehende Säure, von der weiter unten die Rede sein wird, verwandelt.

Erhitzt man Pimarsäure auf 100° , so nimmt ihr Rotationsvermögen bedeutend ab und geht selbst nach einiger Zeit in eine Rechtsdrehung über. — Dieselbe rechtsdrehende Säure, die weniger löslich ist, als die linksdrehende, bildet sich beim Sieden der alkoholischen Lösung der Pimarsäure. Sie lenkt den gelben Lichtstrahl um $+18.6^{\circ}$ ab und schmilzt bei 208° . Endlich hat Hr. Cailliot eine Säure erhalten, die in halben Ellipsoïden oder in dreieckigen Formen krystallisirt, bei 153° schmilzt und das gelbe Licht um -66° ablenkt. — Hr. Cailliot übergeht bei seiner Mittheilung die Beschreibung zahlreicher Salze dieser Säuren, die er bereitet hat.

Die Versuche über den Einfluss der Lösungsmittel und der Concentration auf das Drehungsvermögen bestätigen die Untersuchungen von Hrn. Oudemans jun. über denselben Gegenstand.

Hr. Vincent hatte vor einiger Zeit angegeben, dass Ammoniak das Aceton in Aldehyd und Methylamin zerlegt; die HH. Oechsner und Pabst haben die Versuche von Vincent wiederholt und sind zu einem vollständig negativen Resultate gelangt. Sie haben die anzuwendenden Substanzen zuerst in völlig reinem Zustande bereitet und sodann festgestellt, dass sich beim Erhitzen von Aceton mit Ammoniak weder Aldehyd, noch Methylamin bildet.