

nicht für zulässig, sofern letztere eigentlich nur die auf ein zweierthiges Metall übertragene Formel des Kaliumsalzes  $\text{CrO}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{OK} \end{array} \right\}$  in sich enthalte. Er bespricht die Constitution der Lösung des Kaliumdichromats, und die Discussion einiger Umsetzungserscheinungen leitet ihn dahin, dieses Salz auch in Lösung als eine neutrale Verbindung zu betrachten, also abweichend von der Lösung des entsprechenden Sulfats und Chromosulfats, welche sich bekanntlich mit Wasser zersetzen.

Einer Beobachtung von E. Paternò (*Gazz. chim. IV, p. 149*), dass bei der Darstellung von Essigäther und von Jodäthyl mit wasserfreien Materialien ein weniger gutes Resultat erzielt werde, kann ich mich nach vielen Erfahrungen in so fern bestätigend anschliessen, als ich häufig beobachtete, dass bei Aetherificirungen ein etwas gewässertem Weingeist bessere Resultate giebt, als absoluter, und ich habe darüber sogar mehrmals vergleichende Versuche anstellen lassen. Letztere wurden gerade dadurch hervorgerufen, dass meine Empfehlung von etwas gewässertem Weingeist, gegenüber der Angabe der Lehrbücher, von den Laboranten oft nur mit Misstrauen aufgenommen wurde. Diese Versuche ergaben meist eine geringere Ausbeute bei Anwendung von absolutem Alkohol.

### 177. A. Henninger, aus Paris, 14. April 1874.

Akademie, Sitzung vom 23. März.

Hr. Berthelot giebt eine Reihe Bestimmungen über die Wärmetönungen beim Verdünnen von Salpetersäure verschiedener Concentration mit einer grossen Menge (200 Moleküle) Wasser. Die erhaltenen Zahlen können annähernd durch drei empirische Formeln ausgedrückt werden, welche für die Temperatur  $9.7^{\circ}$  (vor der Mischung) gültig sind.

Beim Vermischen einer Salpetersäure  $\text{NO}^3\text{H} + n\text{H}^2\text{O}$  mit  $200\text{H}^2\text{O}$  finden folgende Wärmetönungen statt:

$$\text{von } n = 0 \text{ bis } n = 5; Q = \frac{16.25}{1.773 + n} - 2.04$$

$$\text{von } n = 5 \text{ bis } n = 15; Q = \frac{4.4}{n} - 0.53$$

$$\text{von } n = 15 \text{ bis } n = 200; Q = -\frac{3.60}{n}.$$

Hr. Berthelot hat nun diese Resultate graphisch dargestellt, indem er die Wassermengen der angewendeten Salpetersäure als Abscissen und die beim Verdünnen entwickelte Wärme als Ordinaten auftrug. Im Anfang ist die Curve fast geradlinig, dann bis zu  $5\text{H}^2\text{O}$  krümmt sie sich allmählig, und über  $5\text{H}^2\text{O}$  wird die Krümmung deutlicher; bei  $7.5\text{H}^2\text{O}$  schneidet die Curve die  $X$ -Axe, um bei etwa  $15\text{H}^2\text{O}$  ein Minimum zu erreichen und von da ab sich der  $X$ -Axe wieder allmählig zu nähern. Aus der Form dieser Curve leitet Hr. Berthelot die Existenz mehrerer Hydrate der Salpetersäure ab; das erste  $\text{NO}^3\text{H} + 2\text{H}^2\text{O}$ , das zweite  $\text{NO}^3\text{H} + 5\text{H}^2\text{O}$  oder  $6\text{H}^2\text{O}$ . Die Temperatur hat einen bedeutenden Einfluss auf die beim Verdünnen der Salpetersäure stattfindenden Wärmetönungen; dieselben nehmen ziemlich beträchtlich mit der Temperatur zu; bei  $18^\circ$  schneidet die Curve die  $X$ -Axe erst bei  $10\text{H}^2\text{O}$ , und bei  $26^\circ$  berührt sie die  $X$ -Axe garnicht mehr, sondern wird asymptotisch; das Minimum ist daher vollständig verschwunden.

Die Molekularvolumina der Salpetersäure  $\text{NO}^3\text{H} + n\text{H}^2\text{O}$  können durch folgende Formel zusammengefasst werden:

$$V = 18n + 29 + \frac{39}{n + 3.2}$$

Berechnet man aus früher und heute von Hr. Berthelot gegebenen Constanten die Wärmetönungen, welche beim Zusatz successiver Moleküle Wasser zu Säuren oder Basen stattfinden, so ergibt sich, dass dieselben in geometrischer Progression abnehmen, wenn die Wassermengen in arithmetischer Progression steigen.

Die HH. Troost und Hautefeuille haben die Verbindungen von Wasserstoff mit Kalium und Natrium untersucht und nehmen, wie für das Palladium, die Existenz der Hydrüre  $\text{K}^2\text{H}$  und  $\text{Na}^2\text{H}$  an.

Kalium fängt bei  $200^\circ$  an, Wasserstoff zu absorbiren, und die Absorption wird erst bei  $350 - 400^\circ$  rasch; die gebildete Verbindung stellt eine metallglänzende, dem Silberamalgam sehr ähnliche Masse dar, die in der Luftleere oder im Wasserstoffgase geschmolzen werden kann, an der Luft entzündet sie sich freiwillig. Das Kalium absorbirt unter diesen Umständen 126 Vol. Wasserstoff, was der Formel  $\text{K}^2\text{H}$  entspricht. Die Legirung kann bei niedrigerer Temperatur ( $300^\circ$ ) noch ungefähr 40 Volume Wasserstoff absorbiren; aber das Gas ist nach der Annahme der HH. Troost und Hautefeuille einfach von der Legirung aufgelöst worden und nicht in Verbindung getreten. —

Bei  $411^\circ$  ist der Kaliumwasserstoff vollständig in seine Bestandtheile zerlegt; die Dissociation der Verbindung folgt demselben Gesetze, wie die Dissociation des Quecksilberoxyds.

Natrium absorbirt Wasserstoffgas erst bei  $300^\circ$ , und bei  $421^\circ$  ist die bei niedrigerer Temperatur gebildete Legirung wieder vollständig dissociirt. Die Bereitung der Natriumwasserstofflegirung ist daher mit grösser-

ren Schwierigkeiten, als die des Kaliumwasserstoffs verbunden. — Die Legirung bildet eine silberweisse, glänzende, weiche Masse, die etwas schmelzbarer als Natrium ist und kurz vor ihrer Schmelzung so spröde wird, dass man sie leicht pulvern kann. Ihre Dichte beträgt 0.959 (die Dichte des angewendeten Natriums war 0.970). 1 Vol. Natrium absorbiert 237 Vol. Wasserstoff, was zu der Formel  $\text{Na}^2 \text{H}$  führt. Der Natriumwasserstoff löst nur 3 — 4 Vol. Wasserstoffgas auf.

Die folgende Tabelle enthält die Dissociationstensionen des Kalium- und Natriumwasserstoffs für verschiedene Temperaturen.

Temperatur.	Dissociationstension in Millim.	
	Kaliumwasserst.	Natriumwasserst.
330 <sup>0</sup>	45 <sup>mm</sup>	28 <sup>mm</sup>
340	58	40
350	72	57
360	98	75
370	122	100
380	200	150
390	363	284
400	548	447
410	736	598
420	916	752
430	1100	910

Lithium und Thallium nehmen unter den Bedingungen, unter denen sich die vorstehenden Verbindungen bilden, keinen Wasserstoff auf.

Hr. Morin theilt einige Analysen chinesischer und japanesischer Bronzen von dunkler Patina mit; dieselben zeichnen sich durch einen bedeutenden Bleigehalt aus.

Hr. J. Kolb legt der Academie eine Abhandlung über die Bildung des Calciumsuperphosphates vor. Er schliesst aus seinen Versuchen, dass die erste Einwirkung der Schwefelsäure auf Tricalciumphosphat von der Bildung freier Phosphorsäure begleitet ist, und dass in einer zweiten Phase der Reaction, welche bedeutend langsamer verläuft, die Phosphorsäure den Ueberschuss des Tricalciumphosphats in Monocalciumphosphat umwandelt. Es bildet sich nach Hrn. Kolb niemals Dicalciumphosphat, wie man früher angegeben hatte.

Hr. A. Clermont hat durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf trichloroessigsäuren Harnstoff den Trichloracetylharnstoff  $\text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}^2 \\ \text{NH} \end{array} \right. \text{NH}(\text{C}_2 \text{Cl}_3 \text{O})$  bereitet. Derselbe Körper entsteht, wenn man Harnstoff mit Trichloracetylchlorid gelinde erhitzt. Der neue Harnstoff krystallisirt in glimmerartigen Blättchen, die fast unlöslich in Wasser sind, sich dagegen in Alkohol lösen. Beim Erhitzen sublimirt

er zum grössten Theil unverändert. Er fällt weder Quecksilber, noch Silbernitrat.

Hr. Béchamp giebt folgendes Verfahren zur Bereitung des Blutfarbstoffes. Von Fibrin befreites und mit Wasser verdünntes Blut wird mit Bleiessig ausgefällt, filtrirt, mit ammoniakalischem Bleiessig versetzt und bei Abschluss von Kohlensäure von Neuem filtrirt. Die beiden Fällungen haben die Albuminkörper des Blutes entfernt, und die filtrirte Flüssigkeit enthält den Farbstoff, die Salze und wahrscheinlich den Harnstoff des Blutes. Man versetzt sie mit ihrem halben Volumen Alkohol und fügt von Neuem ammoniakalischen Bleiessig zu, der jetzt den Blutfarbstoff ausfällt. Der bei Kohlensäureabschluss gut gewaschene Niederschlag wird in Wasser vertheilt, mit etwas Ammoniumcarbonat versetzt und durch Kohlensäure zerlegt. Die so erhaltene Lösung des Blutfarbstoffs ist frei von Asche und coagulirt bei 61°.

Academie, Sitzung vom 30. März.

Die HH. Oechsner und Pabst legen der Academie eine Abhandlung über die Einwirkung von Ammoniak auf Aceton vor, wovon ich schon in meiner letzten Correspondenz berichtet habe.

Hr. H. de Fontenay giebt eine Analyse des ägyptischen Blaus, einer blauen Malerfarbe, die seit den ältesten Zeiten den Egyptern bekannt war. Es wurde gefunden:

Kieselsäure	70.25
Kupferoxyd	16.44
Eisenoxyd und Thonerde	2.36
Kalk	8.35
Natron	2.83
	<hr/>
	100.23.

Man erhält dasselbe künstlich, indem man folgende Mischung einer hinlänglich langen Fritte aussetzt:

Sand 70 Th., Kupferoxyd 15 Th., Kreide 25 Th., trockenes Natriumcarbonat 6 Th.

Die Regulirung des Feuers erfordert einige Vorsicht; denn bei zu starkem Erhitzen wird die Masse schmutzig grün, dann braun und schmilzt endlich zu einem schwarzen Glase.

Academie, Sitzung vom 6. April.

Die HH. Is. Pierre und Puchot berichten über einige Versuche, die sie mit dem zweiten Schwefelsäurehydrate  $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$  angestellt haben. Den Schmelzpunkt und den Erstarrungspunkt bestimmten sie zu 7°.<sup>5</sup>; die Krystalle der Säure scheinen dem klinorhombischen Systeme anzugehören; sie besitzen eine sehr bedeutende latente Schmelzwärme.

Ein Gemisch von krystallisirter Schwefelsäure und gepulvertem Eis bildet nach den HH. Pierre und Puchot, wie übrigens schon lange bekannt, eine sehr gute Kältemischung. Bei Anwendung von 800 Grm. Eis und 300 Grm. krystallirten Hydrats sinkt die Temperatur auf  $-26^{\circ}.2$ ; es ist dies die Minimaltemperatur, welche die Verfasser beobachteten.

Hr. Duclaux benutzt zur Alkoholbestimmung in alkoholischen Flüssigkeiten die Eigenschaft desselben, beim Ausfließen aus einer kleinen Oeffnung viel kleinere Tropfen zu bilden, wie Wasser. Er lässt einfach die alkoholische Flüssigkeit aus einem Tropfgläschen von 5 CC. Inhalt ausfließen, zählt, wieviel Tropfen die 5 CC. erzeugen, und berechnet hiernach auf Grund von ihm aufgestellter Tabellen den Alkoholgehalt. Das Verfahren ist sehr empfindlich und kann auch dazu dienen, um in Wasser oder Alkohol die Gegenwart organischer Substanzen von höherem Moleculargewicht nachzuweisen. So soll z. B.  $\frac{1}{4000}$  Essigäther noch bestimmbar sein.

Die HH. Troost und Hautefeuille leiten aus der Dichte des Palladiumwasserstoffs  $\text{Pd}^2\text{H}$  und des Natriumwasserstoffs  $\text{Na}^2\text{H}$  das specifische Gewicht des Hydrogeniums ab, natürlich unter der Annahme, dass bei der Verbindung der beiden Elemente keine Contraction stattfindet. Die Palladiumlegirung hat die Dichte 11.06 (Palladium 12.0) und die Natriumlegirung 0.959 (Natrium 0.970). Aus diesen Zahlen leiten sich für das Molekularvolumen des Wasserstoffs die Werthe:

1.6 und 1.59 und für die Dichte:  
0.62 und 0.629 ab.

Diese Zahlen sind kleiner als die, welche Graham für die Dichte des Hydrogeniums gefunden (0.733).

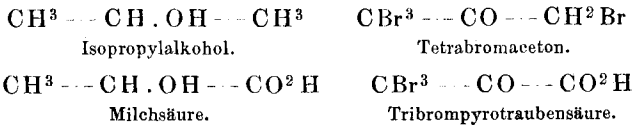
Hr. Schützenberger legt der Academie seine Versuche über die Absorption des Sauerstoffs des arteriellen Blutes durch Hefe, wovon ich schon letzthin berichtet habe, vor.

Hr. E. Grimaux hat durch Einwirkung von Brom auf Pyrotraubensäure neben der Dibrompyrotraubensäure von Wichelhaus eine Tribromsäure erhalten. Zu ihrer Darstellung bringt er in eine Kochflasche mit aufsteigendem Kühler 1 Th. Pyrotraubensäure und 1 Th. Wasser, erhitzt im Wasserbade und lässt langsam 4 Th. Brom zufließen. Beim Erkalten krystallisirt der Inhalt der Kochflasche, und man hat nur mittelst der Wasserluftpumpe die Mutterlauge auszusaugen, die Krystalle mit wenig kaltem Wasser auszuwaschen und sie einmal aus Wasser von  $80^{\circ}$  umzukrystallisiren, um die Tribrompyrotraubensäure in Gestalt von naphthalinartigen Blättern zu erhalten. Sie ist  $\text{C}^3\text{HBr}^3\text{O}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$  und schmilzt bei  $104^{\circ}$ ; sie verliert ihr Krystallwasser weder an der Luft, noch im luftleeren Raume, und man muss sie mehrere Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzen, um dasselbe vollständig aus-

zutreiben. Die wasserfreie Säure schmilzt bei  $90^{\circ}$ . Wenig löslich in kaltem Wasser, löst sie sich leicht in der Hitze, sowie in Alkohol und Aether. Beim Kochen ihrer wässrigen Lösung zersetzt sie sich rasch unter Bildung von Bromwasserstoff, Bromoform, Oxalsäure und einer anderen noch nicht bestimmten Säure, die ammoniakalische Silberlösung reducirt. Kalilauge, essigsaures Blei u. s. w. zersetzen die Tribrompyrotraubensäure mit grosser Leichtigkeit; sie reducirt Goldchlorid, ammoniakalisches Silbernitrat und Quecksilberchlorid.

Dieselbe Säure bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Gährungsmilchsäure.

Hr. Grimaux discutirt zuletzt die Formel der Pyrotraubensäure; die Bildung einer Tribrompyrotraubensäure aus Milchsäure scheint die Formel von Wichelhaus ( $\text{CH}^3 \text{--- CO --- CO}^2\text{H}$ ) ausser Zweifel setzen zu können; denn diese Reaction ist der Bildung von Tetrabromaceton aus Isopropylalkohol ganz analog:



Hr. Crolas beschreibt das Verfahren, welches er zur Bereitung reinen reducirten Eisens zum medicinischen Gebrauche anwendet. Er geht vom Eisenchlorür aus, das er durch Zusatz von Chlorbarium vollständig von Schwefelsäure befreit und alsdann durch Krystallisation reinigt; er fällt dasselbe mit Ammoniak und erhitzt das ausgefällte Oxydul zum Rothglühen, um das Wasser und den Salmiak zu entfernen. Das so erhaltene Oxyd reducirt Hr. Crolas durch auf bekannte Weise gereinigten Wasserstoff, den er zum vollkommenen Trocknen durch ein mit Eisenspänen gefülltes und zur Rothgluth erhitztes Rohr streichen lässt.

### 178. R. Gerstl, aus London, den 17. April.

In der gestrigen Sitzung der Chemischen Gesellschaft sind bloss zwei kleinere Müttheilungen zum Vortrag gekommen.

Dr. Tilden hat Versuche angestellt, durch Einwirkung von Chlornitrosyl Nitrosylverbindungen zu erhalten. Zur Reindarsellung des Gases verfuhr er folgendermassen: Er erhitzte gelinde etwas Königswasser, leitete die entweichenden Gase über Chlorcalcium in concentrirte Schwefelsäure bis zur Sättigung und setzte diese Lösung niedriger Temperatur aus. Es wurden so Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{NOHSO}_4$  erhalten, die bei  $85\text{---}87^{\circ}$  schmelzen und den Charakter der Bleikammerkrystalle haben. Vermischt man diese Krystalle oder deren Schwefelsäurelösung