

Correspondenzen.

193. A. Hönninger, aus Paris, 29. April 1874.

Academie, Sitzung vom 13. April.

Die HH. Christofle und Bouilhet zeigen Kunstgegenstände aus Bronze mit sehr schöner Patina von den verschiedensten Farben vor. Sie erzielen diese Färbungen theils durch Oxydation des Kupfers oder gewisser Legirungen, theils durch Sulfuration.

Hr. Truchot hat in der Ackererde der Limagne d'Auvergne und in den Mineralwassern sehr bedeutende Mengen Lithium nachgewiesen. Die dortigen Pflanzen enthalten meistentheils Lithium, einige sogar in bedeutender Menge.

Hr. Truchot bedient sich zur annähernden Bestimmung des Lithiums des Spectralapparates, indem er einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit an einem Platindrahte verdampft und die Intensität der rothen Linie Li_{α} und die Zeitdauer, während welcher dieselbe sichtbar ist, ermittelt; andererseits stellt er eine Reihe titrirter Chlorlithiumlösungen von steigendem Gehalt dar und ermittelt er unter denselben Umständen vergleichsweise die Stärke und die Zeitdauer der Linie Li_{α} .

Hr. H. Lescoeur hat einige übersaure Salze untersucht.

Kaliumquadrisulfat $K^2S^4O^{13}$, $6H^2O$. Entsteht beim Auflösen des neutralen Salzes in heisser Schwefelsäure und krystallisirt beim Erkalten in grossen, perlmutterglänzenden Blättern; es schmilzt bei 61° und verliert erst bei 235° Wasser. An der Luft zerfliesst das Salz und wird beim Auflösen in Wasser zerlegt.

Natriumquadrisulfat $Na^2S^4O^{13}$, $6H^2O$. Wie das Kaliumsalz dargestellt, bildet es grosse, verwachsene Prismen, die bei 90° schmelzen und bei 220° Wasser verlieren.

Kaliumtriacetat, $C^2H^3KO^2$, $2C^2H^4O^2$, scheidet sich in schönen zerfliesslichen Blättern ab, wenn man 5 Th. Kaliumacetat in 8 Th. Eisessig auflöst und erkalten lässt. Es besitzt die Dichte 1.47, schmilzt bei 112° und verliert den Ueberschuss der Essigsäure bei 170° .

Natriumtriacetat $C^2H^3NaO^2$, $2C^2H^4O^2$. Man löst 1 Th. Natriumacetats in 6 Th. siedenden Eisessigs und erhält beim Erkalten lange, biegsame Nadeln. Das Salz besitzt die Dichte 1.34, schmilzt bei 127° und verliert bei 150° Essigsäure.

Wie bekannt, können Thonerde und Kieselsäure in alkalischer Lösung nicht zusammen bestehen; sondern es fällt eine Verbindung von SiO^2 , Al^2O^3 , Na^2O und H^2O von bestimmter Zusammensetzung nieder, während der Ueberschuss von Kieselsäure und Thonerde in Lösung bleibt. Wendet man jedoch einen sehr grossen Ueber-

schuss Alkali an, so löst sich der Niederschlag wenigstens theilweise wieder auf. Hr. H. A. Chatelier sucht nun darzuthun, dass alsdann Kieselsäure und Thonerde nicht eigentlich gelöst sind, sondern sich in colloïdaler Lösung befinden. Wird eine solche Lösung dialysirt, so gehen Alkali, ein grosser Theil der Thonerde und nur wenig Kieselsäure durch die Membrane, während auf dem Dialysator ein weisses Pulver, das Kieselsäure und Thonerde enthält, zurückbleibt.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 17. April.

Hrn. E. Bourgoïn ist es gelungen, die Tribrombernsteinsäure darzustellen, indem er Brom bei Gegenwart von viel Wasser auf Bibrombernsteinsäure einwirken lässt. Bei Anwendung trockener Substanzen findet die Einwirkung erst bei 200° statt, und man erhält nur Producte tiefer Zersetzung; bei Gegenwart von einer der Bibrombernsteinsäure gleichen Wassermenge ist die Reaction bei 180° vollständig, und es entsteht alsdann, wie Hr. Bourgoïn früher gezeigt, hauptsächlich Tetrabromäthan $C^2H^2Br^4$ und Kohlensäure.

Wendet man endlich auf 1 Th. Bibromsäure 4 Th. Wasser an, so wirkt das Brom schon bei 102—103°, und es bildet sich neben Tetrabromäthan Tribrombernsteinsäure und Bibrommaleïnsäure.

Die Tribrombernsteinsäure, $C^4H^3Br^3O^4$, bildet dünne Krystallblätter, die nicht hygroskopisch sind und sich in Wasser leichter lösen, als die Bibrombernsteinsäure. 100 Th. Wasser lösen bei 17° 7.68 Th. Tribrombernsteinsäure und 2.04 Th. Bibromsäure. Sie löst sich auch in Alkohol, wird aber sehr leicht ätherificirt; in Aether ist sie ebenfalls löslich und krystallisirt daraus in feinen Krystallen. Sie schmilzt noch nicht bei 180° und wird bei 200° zerstört.

Wird Tribrombernsteinsäure mit Wasser über 100° erhitzt, so zerfällt sie in Bromwasserstoff und eine Säure, welche die Eigenschaften der Bibrommaleïnsäure $C^4H^2Br^2O^4$ Kekulé's besitzt.

Hr. Fordos hat die Einwirkung verschiedener Salzlösungen (Na^2SO^4 ; $NaCl$; NO^3K ; NO^3NH^4 ; $CaSO^4$) auf Blei bei Gegenwart von Luft untersucht; in allen Fällen wurde das Blei stark angegriffen, die Lösungen wurden alkalisch, enthielten freie Basis und geringe Mengen Blei gelöst, während sich gleichzeitig ein Absatz bildete, der aus Bleicarbonat und dem der Säure entsprechenden basischen Bleisalze bestand.

Bei natürlichen Wässern bleibt die Flüssigkeit im Anfange neutral und besitzt alsdann kein Blei in Lösung; aber es bildet sich ein Absatz, der Bleicarbonat, Calciumcarbonat etc. enthält. Solange das Wasser noch Calciumcarbonat enthält, bleiben die Erscheinungen dieselben; ist jedoch alles Calciumsalz durch die gebildeten Bleisalze

niedergeschlagen, so wirken die anderen Salze des Wassers, letzteres wird alkalisch und bleihaltig.

Hr. Grimaux legt der Gesellschaft seine Arbeit über die Tribrompyrotraubensäure vor, worüber ich letzthin schon berichtet habe.

Hr. Ch. Friedel hat die Versuche von Hrn. Lagermark (diese Berichte VI, 1211) über das Bromjodäthylen wiederholt und ist zu einem ganz anderen Resultate gelangt. Hr. Lagermark hatte angegeben, dass das durch Einwirkung von Aethylen auf ein Gemenge von Brom und Jod dargestellte Bromjodäthylen C^2H^4BrJ von den zwei schon bekannten Körpern derselben Zusammensetzung, welche Reboul aus gebromtem Aethylen und Jodwasserstoff erhalten hatte, verschieden sei. Die Existenz von 3 isomeren Verbindungen C^2H^4BrJ ist nach den heutigen Theorien nicht möglich, und da eine einzige gut festgestellte Thatsache genügt, um die schönste Theorie in Frage zu stellen und sogar zu stürzen, so war es wohl der Mühe werth, die Angaben des Hrn. Lagermark dem Prüfsteine neuer Versuche zu unterwerfen. Hr. Friedel hat zu diesem Zwecke Aethylen unter den verschiedensten Bedingungen auf ein Gemenge von Brom und Jod oder auf reines Bromjod einwirken lassen und immer dabei Bromäthylen und einen Körper, der bei 163° siedet und farblose, bei 28° schmelzende Krystalle bildet, erhalten. Diese Substanz ist jedenfalls mit dem Körper Lagermark's identisch, der nach diesem Chemiker bei $25^{\circ}.5$ schmilzt, aber bei 150° sieden soll. Da nun das Bromjodäthylen Reboul's bei 162° siedet, so stimmen beide Verbindungen in ihrem Siedepunkte überein. Bleibt der Schmelzpunkt. Herr Reboul hat seinen Körper als Flüssigkeit beschrieben: wenn man aber bedenkt, dass sich bei Einwirkung von HJ auf C^2H^3Br nur eine kleine Menge Bromjodäthylen bildet, während die Hauptmasse des Productes aus dem isomeren Bromjodäthylen besteht, wenn man ferner die Thatsache hinzuzieht, dass die Scheidung dieser beiden Körper durch fractionirte Destillation nicht vollständig ist, und dass geringe Mengen einer flüssigen Verbindung die Krystallisation eines festen Körpers bedeutend erschweren, so wird man auf die Verschiedenheit in der Aggregatform kein Gewicht legen und den Körper Reboul's als nicht ganz reines Bromjodäthylen, identisch mit der von Lagermark bereiteten Substanz betrachten.

Derselbe Chemiker hatte beobachtet, dass sich beim Behandeln von seinem Bromjodäthylen mit Natriumacetat in alkoholischer Lösung das Jodacetin des Glycols $C^2C^4J.O C^2H^3O$ bildet; Hr. Friedel hat auch diese Reaction wiederholt, kann sie aber nicht bestätigen; es bildet sich Jodoform in grosser Menge; aber bis jetzt ist es nicht gelungen, Jodacetin aus dem Reactionsproducte zu isoliren. Dieser Nichterfolg entspringt vielleicht daraus, dass die Reaction nicht ganz unter denselben Bedingungen ausgeführt wurde.

Academie, Sitzung vom 20. April.

Hr. Berthelot legt der Akademie eine umfangreiche Abhandlung über die Wärmeconstanten der verschiedenen Cyanverbindungen (Cyanide, Doppelcyanide, Ferrocyanverbindungen etc.) vor. Er entwickelt sodann in einer zweiten Abhandlung die Bildungswärme der Cyanverbindungen von den Elementen aus. Diese sehr interessante Arbeit gestattet leider keinen gedrängten Auszug, und ungern sehe ich mich genöthigt, auf das Original zu verweisen.

Hr. Fordos berichtet über die Einwirkung verschiedener Salzlösungen auf Blei (siehe oben).

Die HH. P. P. Dehérain und H. Moissan haben eine Reihe Versuche über die Respirationerscheinungen der Pflanzenblätter unternommen und ziehen folgende Schlussfolgerungen:

Die von den Blättern im Dunkeln ausgegebene Kohlensäuremenge nimmt mit der Temperatur zu.

Die von den Blättern ausgegebene Menge Kohlensäure kann der von den Thieren mit kaltem Blute ausgeathmeten Kohlensäuremenge an die Seite gesetzt werden.

Die Blätter absorbiren im Dunkeln ein grösseres Volumen Sauerstoff, als sie Kohlensäure abgeben.

Die Blätter fahren fort, Kohlensäure auszugeben, wenn man sie in eine von Sauerstoff ganz freie Atmosphäre bringt.

Hr. G. Gustavson berichtet über Tetrajodkohlenstoff und Hr. Radziszewsky über die Verwandlung von Phenylpropyl in Phenylallyl; beide Arbeiten sind schon in diesen Berichten erwähnt (1874, p. 128 und 143.)

Hr. Blondlot führt Versuche an, aus welchen hervorgeht, dass die Färbung des schwarzen Phosphors nicht der Gegenwart von Arsenik, wie Hr. Ritter angegeben (diese Berichte VI, 190), zuzuschreiben ist, sondern von einer sehr geringen Menge Quecksilber herrührt.

Hr. Pellet zeigt durch eine Reihe von Versuchen, dass reiner Wasserstoff neutrales oder schwach angesäuertes Silbernitrat nicht verändert, während dasselbe Gas alkalisches Silbernitrat, wie man es durch Schmelzen und nachheriges Auflösen erhält, reducirt, und dies um so mehr, je alkalischer die Lösung ist; Temperaturerhöhung beschleunigt die Reduction. Ferner ist Wasserstoff ohne Einwirkung auf saures Silbernitrat, sowohl in der Kälte, wie in der Wärme.

Hr. A. Millot beschreibt eine Reihe sehr sorgfältig ausgeführter Versuche über die Bildung der löslichen Phosphate bei der Behandlung des Tricalciumphosphats mit Schwefelsäure.

Hr. Millot schliesst aus diesen Untersuchungen, dass man den Grund der Retrogradation, (d. h. der Abnahme an löslicher Phosphor-

säure mit der Zeit) der Superphosphate mit genügender oder sogar überschüssiger Schwefelsäure nicht in der Bildung von Dicalciumphosphat suchen muss; sondern dieselbe ist durch die Bildung eigenthümlicher Phosphate der Thonerde und des Eisenoxyds bedingt, welche Hr. Millo^t bald ausführlich beschreiben will.

Hr. Bourgoiⁿ berichtet über Tribrombernsteinsäure (siehe oben).

Hr. Bouchardat hatte bei der Hydrogenation des Trauben- und Milchzuckers neben Mannit und Dulcit Isopropylalkohol erhalten; er hat nun denselben Alkohol in einigen Gährungsproducten (Buttersäure- und Milchsäure-Gährung, Gährung der Wässer in den Stärkefabriken) aufgesucht, aber weder Isopropylalkohol, noch Trimethylcarbinol, sondern nur primäre Alkohole, hauptsächlich Propylalkohol, aufgefunden. Die fractionirte Destillation dieser Producte bietet, wie bekannt, grosse Schwierigkeiten dar, und trotzdem dass Hr. Bouchardat in ziemlich grossem Maassstabe gearbeitet hat, ist es ihm nicht gelungen, die Alkohole zu trennen; er hat sie durch ihre Oxydationsproducte mit Chromsäure charakterisirt.

Hr. Salleron reclamirt die Priorität für das von Hrn. Duclaux letzthin angegebene Verfahren der Alkoholbestimmung durch Ermitteln der Grösse des Tropfens der zu untersuchenden Flüssigkeit.

Hr. G. Champion giebt folgendes Verfahren zur Bereitung der Salpetersäureäther der verschiedenen einatomigen und polyatomigen Alkohole. Er löst den Alkohol unter Vermeidung zu grosser Temperaturerhöhung in Schwefelsäure und lässt diese Flüssigkeit in eine Mischung von Schwefelsäure und, je nach der Natur des Alkohols, mehr oder weniger concentrirter Salpetersäure einfließen. Er hat so Cetylⁿitrat und Myricylⁿitrat, welche respective bei 76^o und 61^o schmelzen, bereitet. Die Anzahl der Salpetersäurereste NO³, welche der Alkohol aufnimmt, ist immer seiner Atomigkeit gleich.

Pyrogallol und Eisenchlorid geben eine rothbraune Lösung, welche, wie Hr. Jacquemin beobachtet, bei Zusatz einer Basis oder des Salzes einer organischen Säure sich in eine schön blaue Flüssigkeit verwandelt. Hr. Jacquemin beschreibt nun genau die Erscheinungen, welche jede einzelne alkalische oder erdalkalische Basis und die Salze einiger organischen Säuren hervorbringen, und schlägt die Mischung von Pyrogallol und Eisenchlorid zur Bestimmung der Alkalinität einer Flüssigkeit vor; sie soll empfindlicher als Lakmus sein. Es ist mir nicht möglich, jedes einzelnen Versuches hier zu gedenken.