

N. Mencarelli (Urbino) veröffentlicht „*Considerazioni sulle fermentazioni e sulle putrefazioni*“ welche nichts thatsächlich Neues enthalten.

Die von Cossa widerlegte Angabe Polacci's dass bei Digestion von Calciumcarbonat, Schwefel und Wasser nach wenigen Stunden reichlich Calciumsulfat entstehe (Berichte VII, S. 360) hat von Seiten Polacci's eine Berichtigung hervorgerufen (Gazz. chim.), wonach das Sulfat sich erst sehr allmählig beim Eintrocknen des Gemenges an der Luft bilde. Ausführlicher und unter Anwendung verschiedenartigen Materials ist derselbe Gegenstand von G. Belucci behandelt worden (Gazz. chim.). Aus seinen Versuchen ergibt sich, dass das breiförmige Gemenge allerdings Gyps entstehen lasse, aber erst nach längerer Zeit (75—80 Tage) und nur in geringer Menge und dass die Gypsbildung etwas rascher erfolge (30—35 Tage), wenn dem Carbonat die in der Ackererde enthaltenen organischen und anderen Stoffe beigelegt seien.

F. Sestini theilt in der Gazz. chim. die ausführliche Analyse einer in Ligurien zur Düngung der Reben dienenden Meeressalge (*Posidonia s. Zostera oceanica*) mit.

Einige Beobachtungen über Phloretinderivate, welche ich im letzten Heft der Gazz. chim. veröffentlicht habe, werden demnächst in den Annalen mitgetheilt werden.

#### 247. A. Henninger, aus Paris, 10. Juni 1874.

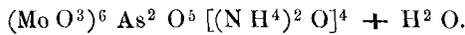
Academie, Sitzung vom 18. Mai.

Hr. H. Debray macht eine interessante Mittheilung über die Arsenomolybdänsäuren. Wie bei Phosphorsäure erhält man die Arsenomolybdänsäure, indem man das gelbe Ammoniaksalz, welches sich beim Erwärmen einer stark salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdat, die gleichzeitig eine geringe Menge Arsensäure enthält, ausscheidet, mit Königswasser zum Sieden erhitzt, bis das Ammoniak vollständig zerstört ist. Doch ist die Reindarstellung der Säure hier nicht so einfach wie bei der Phosphomolybdänsäure, da ein Theil der Arsenomolybdänsäure beim Erhitzen mit Königswasser zerfällt, so dass man neben freier unlöslicher Molybdänsäure zwei verschiedene Arsenomolybdänsäuren erhält, von denen die eine viel reicher an Arsenik- säure ist als die andere. Beim Stehenlassen des Productes in trockener Luft bilden sich zwei Sorten schöner Krystalle, welche man ziemlich leicht mechanisch trennen kann. Die einen, weiss, sind die der an Arsensäure reichen Molybdänsäure, die anderen, gelb, sind die der gelben Phosphomolybdänsäure entsprechende Arsenomolybdänsäure.

säure,  $\text{As}^2 \text{O}^5$ ,  $20 \text{Mo O}^3 + 27 \text{H}^2 \text{O}$  (15.2 pCt.  $\text{H}^2 \text{O}$ ). Dieselbe krystallisirt in schwach salpetersaurer Lösung in schönen anorthischen Krystallen; sie ist dreibasisch; ihr unlösliches Ammoniumsalz enthält  $(\text{Mo O}^3)^{10} \text{As O} (\text{N H}^4)^3$ ; das Kaliumsalz bildet ein gelbes unlösliches Krystallpulver mit ebenfalls 3 Atomen Kalium. Die oben erwähnte weisse Arsenomolybdänsäure krystallisirt aus syrupdicker Lösung in weissen orthorhombischen Krystallen,  $6 \text{Mo O}^3, \text{As}^2 \text{O}^5 + 16 \text{H}^2 \text{O}$ .

Diese Säure ist vollkommen beständig, selbst bei Gegenwart freier Säuren; neutralisirt man sie mit Alkalien, so bildet sich ein gelatinöser Niederschlag, der sich in einem Ueberschusse von Alkali sowie auch in Säuren leicht löst. Auch mit vielen anderen Metallen bildet die weisse Säure gelatinöse Salze.

Hr. Debray hat nur das gelatinöse Ammoniumsalz analysirt und für die lufttrockene Verbindung die Zusammensetzung



gefunden. Säuren verwandeln die gelatinösen Salze in saure gut krystallisirende Salze; die Ammoniumverbindung



bildet stark glänzende farblose Krystalle, welche sich vom quadratischen Systeme ableiten; das Natriumsalz,  $(\text{Mo O}^3)^6 \text{As}^2 \text{O}^5, \text{Na}^2 \text{O} + 12 \text{H}^2 \text{O}$ , krystallisirt in quadratischen Krystallen. Das weisse Ammoniumsalz kann man viel einfacher darstellen, indem man in einer salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdat die berechnete Menge Arsensäure löst und bei einer 50—60° nicht übersteigenden Temperatur eindampft. Aus diesem Salze kann durch Kochen mit Königswasser die weisse Arsenomolybdänsäure isolirt werden. Das Natriumsalz erhält man durch Erhitzen der berechneten Mengen  $\text{Na}^2 \text{CO}^3, \text{As}^2 \text{O}^5$  und  $\text{Mo O}^3$  mit Wasser; die eingedampfte Flüssigkeit setzt das Salz nach mehrwöchentlichem Stehen in trockener Luft in schönen Krystallen ab.

Hr. Musculus legt eine Arbeit über die lösliche Stärke vor, worauf ich weiter unten zurückkommen werde.

Hr. F. Jean hat die Zersetzung des wolframsauren und molybdänsauren Natriums durch Salmiak in siedender Lösung untersucht. Es entweicht dabei Ammoniak, trotzdem die Flüssigkeit beständig eine saure Reaction besitzt. Bei dem wolframsauren Natrium setzen sich gleichzeitig kleine glänzende Krystalle ab, die beim Erkalten zunehmen und folgende Zusammensetzung haben:  $\text{WO}^3 = 89.86, (\text{N H}^4)^2 \text{O} = 8.26, \text{H}^2 \text{O} = 1.88$ . Nach dieser Analyse ist das Salz ein saures wolframsaures Ammonium, welches vielleicht mit dem octowolframsauren Ammonium Marignac's identisch ist. Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit ist nur schwach sauer und enthält neben Chlornatrium Ammoniumwolframat.

Mit molybdänsaurem Natrium erhält man ein ähnliches saures

Ammoniumsalz, welches jedoch amorph ist; dasselbe ist der Formel  $[(NH^4)^2 O]^2 (Mo O^3)^5 \cdot H^2 O$  entsprechend zusammengesetzt.

Hr. Grimaux theilt seine Untersuchung über die Identität des Bromoxaforms und des fünffach gebromten Acetons, worüber ich letzthin schon berichtet habe, mit.

Academie, Sitzung vom 25. Mai.

Hr. Boussingault legt der Academie eine sehr wichtige Arbeit über die Veränderungen, welche das Eisen bei der Verwandlung in Cementstahl in seiner Zusammensetzung erleidet, vor. Aus einer Reihe mit der grössten Sorgfalt ausgeführten Analysen zieht er folgende Schlüsse: 1) Ein sehr geringer Theil des Eisens geht in das Cementirpulver über. 2) Ausser Kohlenstoff werden sehr geringe Mengen Silicium und Phosphor aufgenommen. 3) Der Schwefelgehalt wird sehr erniedrigt, und der Cementstahl enthält gewöhnlich nur noch Spuren dieses Metalloids. 4) Der Mangangehalt erleidet nur eine sehr geringe Veränderung.

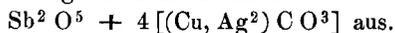
Hr. Boussingault hebt am Schlusse seiner Abhandlung besonders hervor, dass die besten Gussstahlsorten des Handels fast nur aus Eisen und Kohlenstoff bestehen; sie sind fast vollständig schwefel- und phosphorfrei und enthalten kaum  $\frac{1}{1000}$  Silicium oder Mangan.

Hr. Ducloux beschreibt ein neues Mineral aus der Provinz Lorida, welches eine dichte Masse von gelber bis dunkel graugrüner Farbe und einer zwischen Arragonit und Flussspath liegenden Härte bildet; specifisches Gewicht 3.55—3.66. Dasselbe enthält:

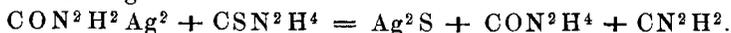
Kupferoxyd	39.50
Kohlensäure	21.00
Silberoxyd	1.18
Antimonsäure	42.00

103.68.

Hr. Ducloux giebt dem Mineral den Namen Rivolit und drückt seine Zusammensetzung durch die Formel

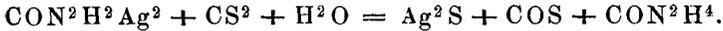


Hr. J. Ponomareff hat die Einwirkung des Schwefelharnstoffes und des Schwefelkohlenstoffes auf Silberharnstoff untersucht. In dem ersteren Falle hätte sich Amidodicyansäure bilden können, aber die Reaction verläuft anders, und es entsteht Harnstoff und Cyanamid, nach der Gleichung



Hr. Ponomareff hat die Reaction in wässriger Lösung ausgeführt; wendet man frisch bereiteten Silberharnstoff an, so bildet sich ein anderes Product, dessen Natur noch nicht festgestellt ist. Schwefelkohlenstoff reagirt auf trocknen Silberharnstoff selbst bei 100° nicht;

ebenfalls nicht in ätherischer Lösung; bei Gegenwart von Wasser tritt Reaction ein, aber statt der geschwefelten Dicyansäure, welche sich hätte bilden können, erhält man Kohlenoxysulfid und Harnstoff:



Academie, Sitzung vom 1. Juni.

Hr. C. Marignac berichtet über eine grosse Anzahl von Versuchen, welche er über die Diffusion von Salzlösungen mit einem Salze oder zwei Salzen, welche nicht chemisch auf einander einwirken, angestellt hat. Es geht aus dieser sehr interessanten Untersuchung im Allgemeinen hervor, dass bei Gemengen von Salzen das Diffusionsvermögen des am wenigsten diffundirbaren Salzes vermindert ist.

Hr. Marignac bezeichnet als „relativen Diffusionscoëfficienten“ den Bruch aus dem Gewichtsverhältnisse zweier Salze vor der Diffusion durch das Gewichtsverhältniss der gleichzeitig diffundirten Salze. Die Proportion, nach welcher die Salze sich in der Lösung vorfinden, hat nur wenig Einfluss auf den relativen Diffusionscoëfficienten; die Verdünnung dagegen beeinflusst sehr das Phänomen; drei Fälle können eintreten: 1) Der Coëfficient nähert sich der Einheit, das heisst, die Differenz der diffundirenden Salze vermindert sich; dieser Fall tritt häufig bei Salzen derselben Basis ein. 2) Der relative Diffusionscoëfficient bleibt ziemlich constant; dies tritt häufig bei Salzen derselben Säure ein, kann jedoch auch bei derselben Basis statthaben, wie zum Beispiel bei salpetersaurem und chromsaurem oder kohlsaurem Kalium. 3) Der Coëfficient wird kleiner; dieser Fall scheint sehr selten zu sein; er wurde beobachtet bei Mischungen von salpetersaurem Silber und Natrium, schwefelsaurem und kohlsaurem Kalium, chromsaurem und kohlsaurem Kalium, endlich bei Chlorkalium und Chlorammonium.

Hr. Marignac stellt die sauren und basischen Elemente der Salze in zwei Reihen, indem er die Körper mit grösstem Diffusionsvermögen oben setzt und die weniger diffundirbaren im Verhältnisse ihres Vermögens folgen lässt.

I) Cl, Br, J, N O<sup>3</sup> H, Cl O<sup>3</sup> H, Cl O<sup>4</sup> H, Mn O<sup>4</sup> H, Fl, Cr O<sup>3</sup>, S O<sup>4</sup> H<sup>2</sup>, C O<sup>2</sup>.

II) H, K, (NH<sup>4</sup>), Ag, Na, Ca, Sr, Ba, Pb, Hg, Mn, Mg, Zn, Cu, Al.

Hr. Bouquet de la Grye beschreibt folgendes Verfahren zum Graviren auf Kupfer.

Das Metall wird mit einer dünnen Silberschicht überzogen, gefirnisst und darauf mit der Spitze die Zeichnung aufgetragen; endlich wird mit einer Lösung von Eisenchlorid geätzt. Die Linien der Zeichnung bleiben bei diesem Verfahren viel deutlicher als beim gewöhnlichen Graviren mit Salpetersäure.

Hr. Cloëz hat die Kohlenwasserstoffe, welche sich beim Auflösen von Gusseisen in Säuren bilden, näher untersucht. Er löste Spiegeleisen bei 75—90° in mit zwei Volumen Wasser verdünnter Salzsäure und condensirte die entstehenden Kohlenwasserstoffe theils direct, theils in Brom.

Die direct condensirten Kohlenwasserstoffe, deren Menge ungefähr 1 pCt. des Gusseisens ausmacht, fangen unter 120° an zu siedend, und die Temperatur steigt allmählig bis gegen 200°. Hr. Cloëz hat einen bei 118—124° siedenden Kohlenwasserstoff isolirt, welcher der Analyse nach Octylen,  $C^8 H^{16}$ , ist.

In dem Brom hatte sich hauptsächlich Propylen condensirt; Aethylen konnte darin durchaus nicht nachgewiesen werden. Es fände sich darin auch wahrscheinlich Bibrombutylen und höher siedende Bromide. Aus letzteren, welche nicht mehr destillirbar sind, konnte durch Behandeln mit alkoholischem Kali bei 130° siedendes gebromtes Heptylen,  $C^7 H^{13} Br$ , und bei 150° siedendes gebromtes Octylen,  $C^8 H^{15} Br$ , erhalten werden.

Endlich bleiben in der Wasserstoffentwicklungsflasche noch feste Kohlenwasserstoffe zurück, welche mit Graphit gemengt sind und durch Schwefelkohlenstoff oder Alkohol ausgezogen werden können. Diese Producte sind noch nicht untersucht. Graues Gusseisen liefert beim Auflösen in Säuren nur ganz unbedeutende Mengen dieser Producte.

#### Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 5. Juni.

Hr. Willm macht im Namen des Hrn. Gustavson eine Mittheilung über das Jodäthyliden, welches dieser Chemiker aus Chloräthyliden und Jodaluminium dargestellt hat. Das Jodäthyliden ist identisch mit dem Acetylendijodhydrat; mit Kali behandelt liefert es Jodvinyl.

Hr. Friedel bemerkt hierzu, dass er bei der Wiederholung der Versuche Reboul's über die Verbindungen des gebromten Aethylens mit Jodwasserstoff neben den zwei Körpern  $CH^3 \dots CHJBr$  und  $CH^2 Br \dots CH^2 J$ , bei 180° siedendes Jodäthyliden,  $CH^3 \dots CHJ^2$  erhalten habe. Es bildet sich wahrscheinlich zuerst Jodäthylen,  $CH^2 \dots CHJ$ , durch Wechselersetzung zwischen  $HJ$  und  $CH^2 \dots CHBr$ , und dieses fixirt alsdann Jodwasserstoff. Hr. Friedel hat in der That in dem Reactionsproducte kleine Mengen Jodvinyl nachweisen können.

Hr. Maumené hat die Dichte des Zuckers von neuem bestimmt und hat bei 15° die Zahl 1.595 gefunden.

Ihr Correspondent legt der Gesellschaft eine Abhandlung des Hrn. A. Basarow über Fluoxyborsäure vor. Beim Auflösen von Fluorbor in Wasser erhält man die von Gay-Lussac und Thénard ent-

deckte und von J. Davy und Berzelius später untersuchte Fluoxyborsäure, welche als dicke rauchende Flüssigkeit von der Formel  $\text{HBoO}^2$ ,  $3\text{HFl}$  beschrieben wird; man hat auch einige Salze dieser Säure dargestellt, welche 4 Atome Metall enthalten sollen.

Hr. Basarow hat nun diese Säure von neuem studirt; er hat dieselbe in einem passenden ganz aus Platin angefertigten Apparat dargestellt und die früheren Angaben über das Aeusserere des fraglichen Körpers bestätigt. Durch fractionirte Destillation lässt er sich in verschiedene Portionen zerlegen, deren Siedepunkt zwischen  $165$  und  $200^0$  liegt, und deren Dichte immer abnimmt; so z. B. hatte die erste Fraction die Dichte  $1.777$ , während die letzte  $1.577$  zeigte.

Die Analyse ergab Zahlen, welche nicht mit der angenommenen Formel übereinstimmen, sondern einen Ueberschuss an Borsäure darthun. Die Dampfdichte der fraglichen Säure ergab sich, bei  $228^0$  bestimmt, zu  $16.4$  ( $\text{H} = 1$ ), doch kann diese Zahl nicht als sehr genau betrachtet werden, da sich ein kleiner Absatz von Borsäure gebildet; sie zeigt aber, dass bei der Verflüchtigung vollständige Dissociation eintritt.

Hr. Basarow schliesst aus seinen Versuchen, dass die Fluoxyborsäure kein chemisches Individuum ist, sondern als eine Auflösung von Borsäure in Hydrofluorborsäure zu betrachten sei, dass also bei der Einwirkung von Wasser auf Fluorbor genau dieselbe Reaction eintritt, wie bei der Absorption von Fluorsilicium durch Wasser, nur bleibt hier die Borsäure in Lösung, während im letzteren Falle die Kieselsäure sich gallertartig abscheidet.

Hr. Le Bel theilt der Gesellschaft im Namen des Hrn. Musculus neue Versuche über die lösliche Stärke und über die Eigenschaften, welche sie von der Granulose Flückiger's unterscheiden, mit. Die lösliche Stärke wird durch vorsichtige Behandlung von Stärke mit Schwefelsäure dargestellt; sie scheidet sich aus syrupdicker Lösung in Form von Körnern von  $0.01$ — $0.02^{\text{mm}}$  ab, und diese Eigenschaft gestattet es, sie zu reinigen und sie von der Granulose Flückiger's zu unterscheiden. Ausserdem bleibt sie selbst nach dem Trocknen bei  $100^0$  in Wasser löslich, was die Granulose nicht thut. Die lösliche Stärke lenkt den polarisirten Lichtstrahl ungefähr viermal so stark als die Glucose ab; Diastase zerlegt sie sehr glatt in Dextrin und Glucose. Letztere Einwirkung hört auf, wenn die Hälfte der Glucose gebildet ist; Jod färbt nicht mehr blau, sobald ein Viertel zerlegt ist.

Hr. Le Bel beschreibt sodann sein Verfahren zur Bereitung des activen Amylalkohols, dessen ich schon erwähnt habe (diese Berichte VI, S. 1314). Er hebt hervor, dass die von den verschiedenen Verfassern für die Rotationsvermögen der Amyläther gegebenen Werthe ohne Bedeutung sind, da erstens die käuflichen Alkohole nicht das-

selbe Rotationsvermögen besitzen, ferner gewisse Reagentien das Rotationsvermögen zerstören, und endlich die meisten Säuren sich vorwiegend mit dem einen der beiden Alkohole verbinden. In dieser letzteren Hinsicht führt Hr. Le Bel an, dass Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und Weinsäure sich vorwiegend mit dem inactiven Alkohol verbinden, während Schwefelsäure und Valeriansäure sich eher mit dem activen Alkohol zu verbinden scheinen. Hr. Le Bel setzt diese Versuche fort.

#### 248. R. Gerstl, aus London, den 13. Juni.

In der vorwöchentlichen Versammlung der chemischen Gesellschaft wurden Mittheilungen über die folgenden Arbeiten gemacht:

„Dendritische Flecken auf Papier“, von G. H. Adrian. Untersucher hält dieselben für Schwefelkupfer mit einem Kern von metallischem Kupfer oder Messing und schreibt ihre Entstehung der so genannten „Antichlor“ Behandlung im Bleichprocesse zu.

„Acidität normalen Harnes“, von J. Resch. Allmäliger Zusatz von Salzsäure zu einer sehr verdünnten Lösung von Harnsäure in Soda bringt einen Niederschlag hervor, der sich beim Umschütteln auflöst, bei fernerm Säurezusatz aber wieder niederfällt und permanent ungelöst bleibt; derselbe ist Harnsäure allein, ohne irgend ein Harnsäuresalz. Dieses Präcipitat von Harnsäure löst sich abermals in heisser Natronlösung und wird aus dieser durch Säure wieder niedergeschlagen, und hieraus schliesst Untersucher, dass Harnsäure aus so verdünnten Lösungen wie Harn nicht immer herauszukrystallisiren vermag, dass dies nur unter günstigen Umständen stattfindet, und zwar hänge dies von molekularen Bedingungen, nicht aber von zunehmender Acidität des Harns ab.

„Einfache Methode den Harnstoff im Urine zu bestimmen“, von Russell und West. Der beschriebene Apparat ist eine vereinfachte Form des von Huffner vorgeschlagenen. Eine etwa 9 Zoll lange Röhre ist an einem Ende in eine kleine Kugel ausgeblasen und unmittelbar oberhalb der Kugel eingeeengt, so dass diese mittelst eines, am untern Ende mit einem Stückchen Kautschukrohr überzogenen Glasstabes verschlossen werden kann; das offene Ende der Röhre kann mittelst durchbohrten Korkes an den Boden einer kleinen pneumatischen Wanne angefügt werden. Man operirt auf die folgende Weise: Von dem zu untersuchenden Harne werden 5 C.C. in die ungefähr 12 C.C. fassende Kugel gebracht und mit ein wenig Wasser nachgewaschen; der Glasstab mit dem Kautschukröhrchen wird in die Verengung gepresst, die Röhre nun mit einer Natron-Hypobromit-Lösung gefüllt, an die Wanne befestigt, in diese Wasser geschüttet,