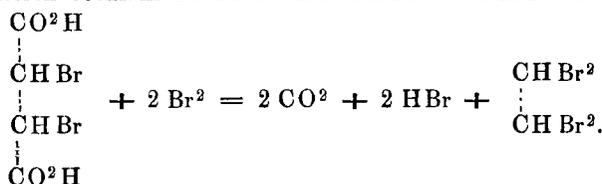


## 473. A. Henninger, aus Paris, 24. November 1874.

Akademie, Sitzung vom 26. October.

In der Drahtzieherei, bevor man die dickeren Drähte weiter auszieht, glüht man sie aus, um ihnen die nöthige Dehnbarkeit zu geben, und reinigt sie sodann mit verdünnter Schwefelsäure. Dabei kommt es häufig vor, dass die Drähte ganz brüchig werden; sie enthalten alsdann, wie Hr. D. Sévoz beobachtet, eine gewisse Menge eines brennbaren Gases (Kohlenoxyd oder Wasserstoff?) eingeschlossen, welches sich entwickelt, sobald man den Draht durchbricht und das Ende in Wasser taucht. Lässt man solche Drähte während 8 Tagen an der Luft liegen, so verlieren sie das eingeschlossene Gas und sind alsdann wieder dehnbar geworden.

Hr. E. Bourgoïn zeigt, dass das Tetrabromacetylen  $\text{CH Br}^2 \text{--- CH Br}^2$  mit dem Bromid derselben Zusammensetzung, welches er beim Erhitzen von Bibrombernsteinsäure mit Brom auf  $125\text{---}170^\circ$  erhalten und früher beschrieben hat, isomer ist, obgleich die Bildungsweise des letzteren ebenfalls zu der Formel  $\text{CH Br}^2 \text{--- CH Br}^2$  führt:



Das Tetrabromacetylen, welches Hr. Bourgoïn durch Einleiten von reinem Acetylen in auf  $50^\circ$  erhitztes Brom oder in Bromdampf darstellte, bildet eine Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen ist, selbst wenn man einen Krystall der isomeren Verbindung hineinbringt.

Der Körper  $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^4$  aus Bibrombernsteinsäure dagegen krystallisirt in sehr langen Nadeln, die bei  $54.5^\circ$  schmelzen.

Hr. A. Ditte giebt die Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Zersetzung einiger Salze durch Wasser. Er bespricht heut die Zersetzung von Wismuthnitrat und Antimonchlorür durch kaltes Wasser und von basischem Wismuthnitrat durch siedendes Wasser; im Allgemeinen gelangt er ganz zu denselben Schlussfolgerungen, wie bei dem Quecksilbersulfat (siehe meine letzte Correspondenz).

Wismuthnitrat wird so lange durch Wasser zersetzt, bis die Flüssigkeit per Liter 83 Grm. Salpetersäureanhydrid in Gestalt freier Salpetersäure enthält; in einer solchen Flüssigkeit lösen sich Wismuthnitrat und basisches Salz auf, ohne eine Veränderung zu erleiden. Unterhalb dieser Grenze wird das neutrale Nitrat zersetzt und über 83 Grm das basische Wismuthnitrat in neutrales Salz zurückverwandelt, bis die Grenze erreicht ist. Die Zahl 83 Grm. ist bei einer

Temperatur von 70° giltig. Steigt die Temperatur, so muss die Flüssigkeit eine grössere Menge freier Salpetersäure enthalten.

Bei Antimonchlorür enthält die Flüssigkeit 159 Grm. freier Salzsäure, wenn sie das Salz nicht mehr zersetzt. Das gewöhnliche basische Wismuthnitrat  $\text{BiNO}_4$  wird durch siedendes Wasser weiter zersetzt, und die Zersetzung hört erst auf, wenn die Flüssigkeit 4.5 Grm. Salpetersäureanhydrid in Gestalt freier Salpetersäure enthält. Das basische Salz geht hierbei in ein noch basischeres über, welches ein amorphes, weisses Pulver bildet und der Formel  $2\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{NO}_5$  entsprechend zusammengesetzt ist. Aehnlich verhält sich Algarothpulver gegen siedendes Wasser.

Akademie, Sitzung vom 2. November.

Hr. Pasteur und die HH. G. Lechartier und F. Bellamy hatten früher die interessante Beobachtung gemacht, dass Früchte, welche man bei Luftabschluss aufbewahrt, langsam Kohlensäure entwickeln und sodann Alkohol enthalten, ohne dass man in denselben die geringste Spur eines organisirten Fermentes entdecken könnte. Die beiden letzteren Forscher haben nun diese Untersuchungen fortgesetzt und auf Früchte aller Art, Aepfel, Birnen, Kirschen, Johannisbeeren, Stachelbeeren, Feigen, Gerste, Kirschbaumblätter, Kartoffeln u. s. w. ausgedehnt.

Diese Kohlensäureentwicklung dauert während einer bestimmten Zeit fort und hört zuletzt vollständig auf, es müsste denn der Versuch misslungen sein, in welchem Falle man die Bildung organisirten Fermentes constatiren kann.

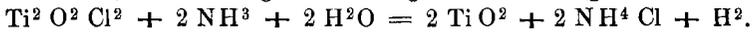
Unter guten Bedingungen tritt ein Moment ein, wo die Frucht, selbst bei monatelanger Dauer, keine Kohlensäure mehr entwickelt. Die Früchte behalten ihr äusseres Ansehen bei; aber das Innere ist tief verändert; die Zellen sind fast vollständig zerstört, und die ganze Frucht bildet im Innern eine breiige Masse. Der Keim der Frucht ist ebenfalls zerstört. Sobald man die Früchte aus der sauerstofffreien Atmosphäre heraus nimmt und der Luft aussetzt, so werden sie bald braun und zersetzen sich. Die HH. Lechartier und Bellamy treten der Erklärung, welche Hr. Pasteur für diese eigenthümliche Zuckergährung ohne Ferment gegeben hat, vollkommen bei (siehe diese Berichte V, S. 880).

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 6. November.

Hr. Ch. Friedel hat in Gemeinschaft mit Hrn. J. Guérin den Körper, welchen Ebelmen für ein Titanchlorür gehalten hatte, einer neuen Untersuchung unterworfen und gefunden, dass derselbe ein Oxychlorid des Titans ist. Man erhält denselben neben Titanhexachlorid  $\text{Ti}^2\text{Cl}^6$ , aber nur in geringer Menge, wenn man ein mit

Titansäure gefülltes Schiffchen in einer Röhre erhitzt und Wasserstoff und Titan-tetrachlorid  $TiCl_4$  in Dampfform darüber leitet. Das Oxychlorid setzt sich alsdann in der Röhre in Gestalt braungelber Blättchen ab, und gleichzeitig verdichtet sich Titanhexachlorid etwas weiter in dem Rohre. Das so bereite Oxychlorid ist nicht ganz rein; seine Analyse hat Zahlen ergeben, welche der Formel  $Ti^2O^2Cl^2$  annähernd entsprechen.

Mit Ammoniak behandelt, liefert es Titansäure und entwickelt Wasserstoff, dessen Menge zu der folgenden Gleichung führt:



Nach der Reaction findet sich der Inhalt des Schiffchens bei der obigen Darstellung des Titanoxychlorids in eine gelbe Krystallmasse verwandelt, welche aus mikroskopischen mit dem Eisenglanz isomorphen Krystallen besteht; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $Ti^2O^3$ .

Leitet man ein Gemenge von Wasserstoff und Salzsäuregas über zur Rothgluth erhitzte Titansäure, so entsteht ein intermediäres Oxyd  $Ti^3O^5 = TiO^2, Ti^2O^3$ , welches eine graublaue, metallische Krystallmasse bildet.

Hr. Thiercelin beschreibt das Verfahren und die Apparate, welche er zur Gewinnung des Jods aus Phosphoriten anwendet. Gewisse Phosphorite enthalten circa 500 Grm. Jod auf 1000 Kilogr.; Hr. Thiercelin gewinnt davon 250 Grm.

Hr. Bourgoïn spricht über die Isomerie der vierfach gebromten Aethane (s. oben), und ihr Correspondent legt der Gesellschaft eine Arbeit des Hrn. van 't Hoff über Cyanessigsäure vor (siehe diese Berichte VII, S. 1382).

Hr. Schützenberger theilt der Gesellschaft die ersten Resultate einer Reihe von Versuchen über die Proteïnkörper mit, von denen ich nur die hauptsächlichsten Punkte anführe. Obschon diese Untersuchungen zu schon theilweise bekannten Thatsachen führen, wie man bei einem so häufig studirten Gegenstande übrigens erwarten konnte, so können sie dennoch dazu beitragen, die Constitution dieser Körper aufzuklären.

Hr. Schützenberger hat zuerst die lang fortgesetzte Einwirkung von Barythydrat in siedender Lösung auf Albumin studirt und beobachtet, dass sich im Anfange reichlich Ammoniak entwickelt, dass die Entwicklung jedoch bald schwächer wird und zuletzt aufhört; die freigewordene Ammoniakmenge repräsentirt ungefähr  $\frac{1}{3}$  des Stickstoffs des Albumins. Gleichzeitig bildet sich ein aus kohlen-saurem, oxalsaurem und schwefligsaurem Baryt bestehender Niederschlag. Die abfiltrirte und durch Kohlensäure von Baryt befreite Flüssigkeit enthält eine geringe Menge eines sehr löslichen Barytsalzes; aber die bei weitem grösste Menge des Albumins

findet sich in Gestalt krystallisirbarer Amide (Tyrosin, Leucin und niedrige Homologe) verwandelt. Hr. Schützenberger bemerkt, dass das krystallisirte Leucin aus Albumin, welches durch sein Aeusseres vollständig dem gewöhnlichen Leucin gleicht und bei der Analyse für Kohlenstoff und Stickstoff der Formel  $C_6 H_{11} NO_2$  entsprechende Zahlen geliefert hat, 1 bis 2 pCt. Wasserstoff weniger enthält. Durch fractionirte Krystallisation kann man das Produkt in gewöhnliches Leucin und in einen wasserstoffärmeren Körper ( $C_6 H_9 NO_2$  oder  $C_6 H_7 NO_2$ ) zerlegen. Versucht man durch Combination irgend welcher Körper der Reihe  $C_n H_{2n+1} NO_2$  und Wasserentziehung die Formel des Albumins aufzubauen, unter Beibehaltung der Verhältnisse 12 : 3 : 4 zwischen den Atomen Kohlenstoff Stickstoff und Sauerstoff, so gelangt man immer zu einer wasserstoffreicheren Verbindung; es ist daher evident, dass man unter den Zerlegungsprodukten des Albumins wasserstoffärmere Amide finden muss, als die Amide der Reihe  $C_n H_{2n+1} NO_2$ . Die geringe Menge Tyrosin, welche bei der Zersetzung entsteht, kann dieses Resultat nur wenig beeinflussen.

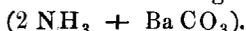
Die Ammoniakentwicklung, welche die Abscheidung des Bariumcarbonats bei der Einwirkung von Barythydrat auf Albumin begleitet, berechtigt die Annahme, dass ein Theil des Stickstoffs (höchstens  $\frac{1}{3}$ ) unter der Form von Harnstoff darin enthalten ist. Der folgende Versuch unterstützt diese Annahme. Wenn man coagulirtes Albumin mit verdünnter Schwefelsäure ( $\frac{1}{10}$  Säure und  $\frac{9}{10}$  Wasser) erhitzt, so zerfällt es in zwei ungefähr gleiche Theile, der eine in Wasser unlöslich, der sich jedoch in Alkalien löst und folgende Zusammensetzung besitzt:

$$C = 53.3, H = 7.2, N = 14.2,$$

der andere Theil in Wasser löslich und durch Mercurinitrat fällbar. Der Quecksilberniederschlag, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, liefert ein amorphes Produkt, welches enthält:

$$C = 50.0, H = 6.5, N = 14.5.$$

Dieser amorphe Körper giebt, wenn man ihn mit Barythydrat erhitzt, Ammoniak und Bariumcarbonat, deren Mengen in demselben Verhältnisse stehen, wie bei der Zersetzung des Harnstoffs:



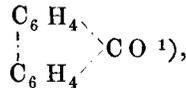
Hr. Schützenberger setzt diese Untersuchungen fort und wird sie auf die anderen Proteinstoffe ausdehnen.

Die Akademie-Sitzung vom 9. November brachte nur eine Arbeit von Hrn. Bourgoin über Dioxymaleinsäure, deren ich früher schon erwähnt habe. (Diese Berichte VII, S. 1039).

Akademie, Sitzung vom 16. November.

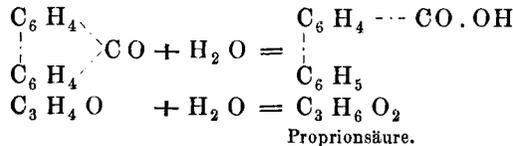
Hr. Berthelot bespricht in einer interessanten Abhandlung die

Bildungsweise und die Reaction von drei acetonartigen Körpern, welche jedoch in gewissen Beziehungen von den eigentlichen Acetonen abweichen; es sind dies: das Diphenylenaceton von Fittig und Ostermayer



das Allylenoxyd  $\text{C}_3 \text{H}_4 \text{O}$ , welches Hr. Berthelot vor einigen Jahren durch directe Oxydation des Allylens erhalten hat, und endlich der Campher. Er schlägt vor, dieselben unter dem Namen Carbonyle zusammenzufassen und daraus eine von den Acetonen getrennte Gruppe zu bilden.

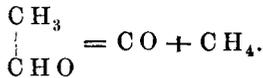
Die Carbonyle können direct wie die Acetone zwei Atome Wasserstoff fixiren und sich in secundäre Alkohole verwandeln; sie nehmen direct ein Molekül Wasser auf und liefern eine einbasische Säure:



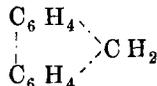
Die Carbonyle verbinden sich nach Hrn. Berthelot direct mit 3 Atomen Sauerstoff und liefern die entsprechende zweibasische Säure.

Die Carbonyle entstehen endlich aus zweibasischen Säuren durch Verlust von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2 \text{O}$ , während die Acetone sich von zwei Molekülen einbasischer Säuren ableiten.

Hr. Berthelot zeigt ferner an, dass beim Erhitzen von einem Gemenge von 2 Vol. Aldehyddampf und 5 Vol. Wasserstoff zur Dunkelrothgluth der grösste Theil des Aldehyds in Kohlenoxyd und Methan zerfällt:



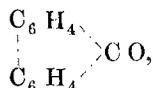
Hr. Ph. Barbier giebt die Fortsetzung seiner Untersuchungen über das Fluoren, dessen Constitution er durch die Formel



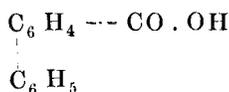
ausdrückt. Behandelt man dasselbe mit Vorsicht mit Brom, so bildet sich das Bromid  $\text{C}_{13} \text{H}_9 \text{Br}_3$ , welches gleichzeitig Additions- und Substitutionsprodukt ist; es bildet feine, seidenglänzende, gelbe Nadeln, die wenig beständig sind und mit alkoholischem Kali Bibromfluoren  $\text{C}_{13} \text{H}_8 \text{Br}_2$  liefern. Letzteres schmilzt bei  $166 - 167^\circ$ .

<sup>1)</sup> Hr. Berthelot gebraucht in der Abhandlung seine ihm eigenthümlichen Formeln, welche ich mir erlaube, in die atomistische Theorie zu übertragen.

Fluoren giebt bei der Oxydation mit einem Gemenge von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure mehrere Oxydationsprodukte, von denen Hr. Barbier folgende isolirt hat: 1) einen in feinen, gelblichen Nadeln krystallisirenden Körper, der bei 270° schmilzt und bei der Analyse die Zahlen des Fluorenchinons  $C_{13}H_8O_2$  ergeben hat, 2) eine bei 81—82° schmelzende Verbindung

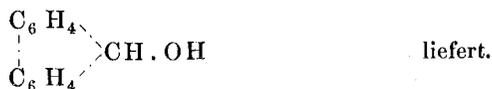


die mit dem Diphenylaceton von Fittig und Ostermayer identisch ist. Wie Letzteres wird es durch Kali in die Säure



verwandelt.

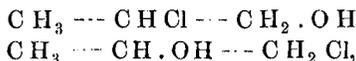
Endlich zeigt Hr. Barbier an, dass das Diphenylenaceton, welches er nach Berthelot's Vorgange Diphenylencarbonyl nennt, direct Wasserstoff fixirt und den Fluorenalkohol



Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 20. November.

Hr. Riban berichtet über Isoterebenten und Tetraterebenten und Hr. De Lalande über die Umwandlung von Alizarin in Purpurin. Ich habe diese Arbeiten schon früher erwähnt.

Hr. Grimaux theilt der Gesellschaft die interessanten Resultate einer Arbeit von Hrn. L. Henry über das Propylenmonochlorhydrin, Additionsprodukt von Propylen und unterchloriger Säure, mit. Das Chlorhydrin besitzt nach diesem Forscher die Formel



und nicht

wie Markownikoff behauptet hat.

Durch Oxydation mit Salpetersäure verwandelt sich das Propylenchlorhydrin in Chlorpropionsäure  $C H_3 \text{ --- } C H Cl \text{ --- } C O . O H$ , und das früher von Markownikoff beim Oxydiren durch Chromsäure erhaltene Oxydationsprodukt kann folglich nicht Monochloraceton



gewesen sein, sondern gechlorter Propionaldehyd



Das Propylen verhält sich daher gegen unterchlorige Säure, wie die Allylverbindungen.