

henden Verhältnissen das zweckmässigste sein. Auch würde in der heissen Jahreszeit die Krystallisation einige Schwierigkeiten bereiten.

Noch grösser werden die technischen Schwierigkeiten, wenn man statt Natronsalpeter Kochsalz anwenden will. Auch dieses wird von Phosphorsäure, bezüglich meta- und paraphosphorsaurem Natron, unter Entwicklung von Salzsäure zersetzt, allein es bedarf hierzu sowohl einer höheren Temperatur als auch der Mitwirkung von überhitztem Dampfe, um den zur Zersetzung nöthigen Sauerstoff und Wasserstoff zu liefern, und dürfte dieser Process bei den sich hierbei bietenden Schwierigkeiten, in seiner Anwendung auf Kochsalz, vorläufig wenig Aussichten haben. Wo lokale Umstände die Darstellung von Salpetersäure verlangen und wo schwefelsaures Natron keinen Werth hat, möchte der Process hingegen lohnend sein. Die Borsäure, sowie deren saure, neutrale, alkalische Salze verhalten sich, wie ich gefunden habe, gegenüber den salpetersauren und salzsauren Alkalien, sowie gegenüber der Kohlensäure und dem kohlen-sauren Ammoniak der Phosphorsäure analog, indessen treten hier dieselben technischen Schwierigkeiten auf.

---

## Correspondenzen.

### 513. A. Henninger, aus Paris, 16. December 1874.

Akademie, Sitzung vom 23. November.

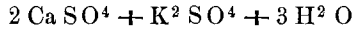
Hr. A. Müntz hat seine Untersuchungen über die in den Schwämmen vorkommenden Zuckerarten auf die niederen Pilze (Bierhefe, *Penicillium glaucum*, *Mucor mucedo*, *Aethalium septicum*) ausgedehnt. In der Bierhefe hat er weder Mannit noch Trehalose auffinden können. Das *Penicillium glaucum* enthält Mannit, der *Mucor mucedo* dagegen Trehalose und keinen Mannit. Im *Aethalium septicum* würde ebenfalls Trehalose aufgefunden.

Akademie, Sitzung vom 30. November.

Hr. G. Salet hat die Vertheilung der Bänder des primären Spectrum des Schwefels bestimmt. Beim ersten Anblicke des Spectrums bemerkt man durchaus keine Regelmässigkeit; die Bänder lassen sich jedoch in mehrere Gruppen eintheilen, welche in einander eingreifen, so dass die Streifen der einen Gruppe theilweise zwischen den Streifen einer oder mehrerer anderer Gruppen liegen. In jeder einzelnen Gruppe stehen die Streifen ungefähr gleich weit von einander ab, aber ihre mittlere Entfernung in den verschiedenen Gruppen ist verschieden und nimmt allmählich von dem weniger brechbaren nach dem brechbareren Ende des Spectrums zu.

Thalèn hat für das Absorptionsspectrum des Joddampfes ein ähnliches Gesetz aufgefunden; das primäre Schwefelspectrum gleicht folglich auch in dieser, wie in mancher anderen Beziehung den Absorptionsspectren.

In Fortsetzung seiner Versuche über die Zersetzung einiger Salze durch Wasser bespricht Hr. A. Ditte das Verhalten eines Doppelsalzes von Kalium- und Calciumsulfat durch Wasser. Man erhält dieses Doppelsalz, welches der Formel



entsprechend zusammengesetzt ist, wenn man gepulvertes Calciumsulfat einfach in eine concentrirte Kaliumsulfatlösung bringt. Dasselbe bildet glänzende Krystallnadeln, welche bei Berührung mit Wasser ihren Glanz verlieren und Kaliumsulfat abgeben. Diese Zersetzung geht so lange fort, bis die Flüssigkeit 25 Gramm Kaliumsulfat per Liter bei 15<sup>0</sup> enthält. So lange diese Grenze nicht erreicht ist, zersetzt die Flüssigkeit noch das Doppelsalz; bringt man umgekehrt Calciumsulfat in eine Lösung, welche mehr als 25 Grm. K<sup>2</sup> SO<sup>4</sup> per Liter enthält, so wird es theilweise in Doppelsalz verwandelt, welches sich als kaum lösliche Verbindung ausscheidet, und dies zwar so lange, bis der Gehalt an K<sup>2</sup> SO<sup>4</sup> wieder auf 25 Grm. per Liter gesunken ist. Der Ueberschuss des Calciumsulfats kann, der geringen Löslichkeit dieses Salzes wegen, nur wenig Einfluss auf das Phänomen haben.

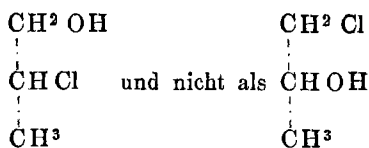
Lässt man auf Calciumsulfat einen Ueberschuss reiner, concentrirten Kaliumsulfatlösung einwirken und verdünnt nachher allmählich mit Wasser, so findet man, dass der Gehalt der Lösung an letzterem Salz zuerst abnimmt, dann bei weiterer Verdünnung während einiger Zeit den constanten Werth 25 Grm. per Liter erreicht und zuletzt wieder und zwar anhaltend abnimmt.

Der Grenzwert von 25 Grm. gilt für 15<sup>0</sup>; er nimmt mit der Temperatur zu.

Fremde Salze, welche weder auf Ca SO<sup>4</sup> noch auf K<sup>2</sup> SO<sup>4</sup> chemisch einwirken, sind ohne Einfluss auf die Zersetzung des Doppelsalzes durch Wasser, vorausgesetzt natürlich, dass die Lösungen der fremden Salze vorher mit Calciumsulfat, welches in manchen eine viel bedeutendere Löslichkeit besitzt, gesättigt waren.

Hr. Ditte hat ferner beobachtet, dass das Kaliumsulfat die Löslichkeit des schwefelsauren Calciums in Wasser bedeutend vermindert.

Hr. L. Henry entwickelt zuerst in einer interessanten Abhandlung über das Additionsprodukt von Propylen und unterchloriger Säure, deren erster Theil der Akademie schon in der vorigen Sitzung vorgelegt worden, weitläufig die theoretischen Gründe, welche ihn dahin geführt, dem Propylenmonochlorhydrin von Markownikoff eine andere Constitution als jener Chemiker zu geben und es als



zu betrachten. Er berichtet sodann über die Oxydation dieses Chlorhydrins durch Salpetersäure und zeigt, dass dabei Monochlorpropionsäure  $\text{CH}^3 - \text{CH Cl} - \text{CO}^2\text{H}$  entsteht, welche bei  $180-185^\circ$  siedet und bei  $13^\circ$  die Dichte 1,26 besitzt. Dieselbe ist mit der Monochlorpropionsäure aus Milchsäure identisch.

Nach Beobachtungen von Hrn. F. M. Raoult lässt sich Schwefelsäure sehr leicht in Glasretorten destilliren, wenn man einige Stücke sehr dichter Gasretortenkohle zusetzt. Diese Kohle wird dabei kaum angegriffen, so dass die destillierte Säure nur ungefähr 20 C C. schwefelige Säure per Liter enthält, welche man übrigens leicht durch einen trockenen Luftstrom fortführen kann.

Die HH. E. Boivin und D. Loiseau theilen eine Reihe Versuche mit, aus denen hervorgeht, dass beim Erhitzen der Fehling'schen Lösung mit reinem destillirten Wasser nach und nach Entfärbung eintritt, während gleichzeitig Kupferoxyd sich abscheidet; so genügen z. B. 50 C C. destillirtes Wasser um 1 C C. Fehling'scher Lösung bei der Siedehitze zu entfärben. Concentrirt man die Flüssigkeit, natürlich ohne von dem Absatze abzufiltriren, so tritt ein Punkt ein, wo sich das Kupferoxyd wieder löst und die Lösung wieder eine blaue Farbe annimmt.

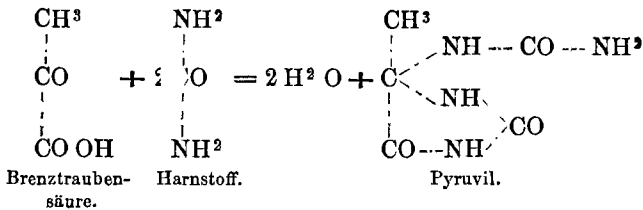
Wasser, welches nur geringe Salzmengen ( $\text{Ca Cl}^2$ ,  $\text{Ba Cl}^2$ ,  $\text{Na Cl}$ ,  $\text{NH}^4 \text{Cl}$ ,  $\text{NH}^4 \text{NO}^3$ ,  $\text{C}^4 \text{H}^4 \text{K}^2 \text{O}^6$ ) oder etwas Alkali enthält, besitzt nicht die Eigenschaft, das Fehling'sche Reactif zu entfärben.

#### Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 4. December.

Hr. Salet berichtet über das primäre Spectrum des Schwefels (siehe oben), und Hr. Ch. Girard beschreibt das Methyl-, Aethyl- und Amyldiphenylamin, welche er im Grossen durch Erhitzen von Diphenylamin, Salzsäure und dem entsprechenden Alkohol bereitet. Wasserstoffziehende Reagentien verwandeln diese Körper in blaue Farbstoffe.

Hr. E. Grimaux legt der Gesellschaft weitere Resultate über die Ureide der Brenztraubensäure vor, und er bespricht heute eingehend einen Körper  $\text{C}^5 \text{H}^8 \text{N}^4 \text{O}^3$ , den er Pyruvil nennt und durch mehrstündiges Erhitzen von 2 Th. Harnstoff und 1 Th. Brenztraubensäure bereitet. Das Pyruvil ist in Alkohol und Aether unlöslich, löst sich dagegen in 10 Th. siedenden Wassers; es ist auch in Ammoniak löslich, ohne jedoch eine Verbindung einzugehen. Es krystallisirt in

kleinen, rhombischen Täfelchen. Das Pyruvil bildet sich nach folgender Gleichung:

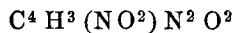


Bei 155° verliert es Wasser und verwandelt sich in einen gelblichen, in Wasser unlöslichen Körper; Alkalien lösen denselben, und Säuren, selbst Kohlensäure schlagen ihn wieder nieder.

Höher erhitzt, zersetzt sich das Pyruvil, ohne vorher zu schmelzen, unter Verbreitung von Cyansäuredämpfen, Ammoniak und Hinterlassung von Kohle.

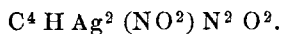
Barytwasser zerlegt es in Harnstoff und Zersetzungsprodukte desselben, Baryumoxalat und eine kleine Menge eines löslichen Baryumsalzes. Das brenztraubensaure Baryum, welches entstehen sollte, wird unter dem Einflusse des Barythydrats, wie Finck gezeigt hat, weiter zerstört.

Pyruvil löst sich in heisser, concentrirter Salzsäure unter Abgabe von Harnstoff und Bildung eines krystallisirten Körpers, wahrscheinlich des Monoureids der Brenztraubensäure  $\text{C}^4 \text{H}^4 \text{N}^2 \text{O}^2$ . Heisse Salpetersäure wirkt in ähnlicher Weise, nur verwandelt sich das zuerst gebildete Monoureid in ein Nitroprodukt, welches in kleinen, gelben, glänzenden Prismen krystallisirt, die sich in 25 Th. siedenden Wassers lösen und die Formel



besitzen.

Die entsprechende Silberverbindung enthält



Barythydrat zerstört die Nitroverbindung und erzeugt Harnstoff, Baryumoxalat und ein lösliches Baryum Salz.

Das Pyruvil ist seiner Formel und Constitution nach ein mit dem Allantoin homologer Körper; letzteres wird wahrscheinlich beim Erhitzen von Harnstoff und Glyoxylsäure erhalten werden können.

Akademie, Sitzung vom 7. December.

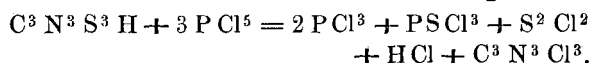
Hr. Grimaux theilt seine Untersuchungen über das Pyruvil mit.

Hr. D. Gernez sucht durch Versuche darzuthun, dass Lösungen von Chromalaun, welche durch Erhitzen auf 100° in die grüne Modification übergeführt worden, nie krystallisiren, selbst wenn sie übersättigt sind, vorausgesetzt, dass man sie vor jeder Spur violetten

Chromalauns oder eines anderen Alauns bewahrt; sie behalten auch ihre grüne Farbe bei und nehmen nie den Ton in der Kälte bereiteter Lösungen an. Beim langsamen Eindampfen hinterlassen sie eine grüne durchsichtige Masse, die nach und nach rissig wird.

Bringt man jedoch in eine solche grüne Lösung einen Splitter krystallisirten Chromalauns oder eines anderen Alauns, so beginnt augenblicklich die Krystallisation und es schießt nach und nach violetter Chromalaun aus.

Hr. J. Ponomareff legt der Akademie die ersten Resultate seiner interessanten Untersuchung über das Pseudoschwefelcyan (Persulfocyan) vor, die ich theilweise zu erwähnen früher schon Gelegenheit hatte. (Diese Berichte VII, 1040.) Erhitzt man diesen Körper mit Phosphorpentachlorid, so entweicht gegen 125—130° Salzsäure und gegen 170° fangen glänzende Nadeln zu sublimiren an. Hr. Ponomareff hat unter den Produkten dieser Reaction festes Chlorcyan, Chlorschwefel, Phosphorsulfochlorid und Phosphortrichlorür aufgefunden. Die Reaction verläuft daher nach folgender Gleichung:



Flüssiges Ammoniak wirkt gegen 150—160° auf Persulfocyan ein, unter Bildung von Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium und bei Ueberschuss von Ammoniak, eines in kleinen Nadeln krystallisirenden Körpers; wird dagegen eine unzureichende Menge Ammoniak angewendet, so entsteht eine flockige Substanz, welche noch nicht untersucht ist.

Die in Nadeln krystallisirende Verbindung löst sich nur schwer in kaltem Wasser und ist in Alkohol und Aether unlöslich; sie ist theilweise sublimirbar. Nach der Analyse und ihren Reactionen ist sie als Schwefelcyansaures Melamin  $\text{C}^3 \text{N}^6 \text{H}^6$ , HCSN zu betrachten. Kalilauge zerlegt die Verbindung in Melamin und Kaliumschwefelcyanat.

#### 514. R. Gerstl, aus London, den 18. December.

Die gestrige Sitzung der chemischen Gesellschaft brachte uns die folgenden Mittheilungen:

„Ueber Grove's Methode organische Verbindungen zu chloriren“<sup>1)</sup>, von C. Schorlemmer. Einleiten von Salzsäure in ein siedendes Gemisch von Heptylalkohol und Chlorzink erzeugt nicht reines Heptylchlorid, sondern ein Gemenge von Heptan und primärem und

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 741.