

Substanz demnächst auf den Gegenstand zurückkommen zu können. Ein Grund zur Beschleunigung meiner Berichtigung war deshalb nicht mehr vorhanden, weil Marx in dem Hinweis auf die Identität von Cörlignon und Cedriret mir bereits zuvorgekommen und seine Notiz in den vielgelesenen Wagner'schen Jahresbericht¹⁾ übergegangen war.

Correspondenzen.

21. H. Schiff, aus Florenz, den 8. Januar 1875.

Eine ausführliche Untersuchung für die Ausdehnungscoefficienten des Phosphors im festen und flüssigen Zustand ist von Pisati und De Franchis (*Gazz. chim.*) veröffentlicht worden. Ohne auf die zahlreichen dilatometrischen Bestimmungen und die daraus berechneten Tabellen näher einzugehen, begnüge ich mich damit, hier nur einige speciell für den Chemiker interessante Daten wiederzugeben. Der Schmelzpunkt des Phosphors wurde zu $44^{\circ}.4$ bis $44^{\circ}.5$ und dessen Siedepunkt bei 762^{mm} Druck zu $278^{\circ}.3$ bestimmt. Aus der Tabelle über das spec. Gewicht entnehme ich folgende Angaben:

Fest.		Geschmolzen.	
bei 0°	1.83676	bei 40°	1.74924
- 20°	1.82321	- 100°	1.69490
- 44°	1.80681	- 200°	1.60270
		- 280°	1.52867.

Das Volumverhältniss zwischen festem und flüssigem Phosphor wurde bei $40^{\circ} = 1.03446$ und bei $44^{\circ} = 1.0504$ gefunden. H. Kopp hatte früher für 44° 1.0343 angegeben. Das Volum des festen Phosphors bei t° bezogen auf dasjenige bei 0° ist ausgedrückt durch:

$$V_t = V_0 + 0.000200t + 0.000000115t^2.$$

Für den flüssigen Phosphor zwischen 50° und 280° , bezogen auf die Anfangstemperatur, hat man:

$$V_t = V_{50} + 0.0002969(t-50) + 0.0000002115(t-50)^2.$$

Als mittleren Ausdehnungscoefficienten K für 1° ergibt sich für festen Phosphor:

$$K = 0.0003674 + 0.000000211t$$

und für flüssigen von 50° an aufwärts:

$$K = 0.0005167 + 0.000000370(t-50).$$

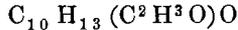
Es ergibt sich hieraus der folgende Vergleich:

¹⁾ Wagner's Jahresber. f. 1873, S. 828.

	Pis. u. De Fr.	H. Kopp.
fest zwischen 0 und 40°	0.000376	0.000383
flüssig. zw. 50 und 60°	0.000520	0.000506.

Eine frühere Angabe von Schroetter, dass der geschmolzene Phosphor bei 44° eine höhere Dichte (1.88) habe als der feste bei 10° (1.83) erklärt sich aus der unter Contraction vor sich gehenden theilweisen Umwandlung in rothen Phosphor. Die Autoren geben an, durch welche Vorsichtsmassregeln sie diese Fehlerquelle auf ein Minimum reducirt haben.

Auch aus einer Abhandlung von Pisati und Paterno über die Brechungsindices von Benzol, Cymol und Thymol kann ich hier nur wenige Angaben entnehmen. Die Präparate sind dieselben, von welchen früher (diese Berichte VII, 82) die Dichten bestimmt worden sind. Für Cymol aus Cuminalkohol und aus Kampher stimmen die mittleren Werthe sehr nahe mit dem Mittel der im Jahre 1873 von Gladstone gemachten Angaben. Für Thymolacetet



aus natürlichem Thymol (A) und aus Cymothymol (B) wurde gefunden:

	Für A.	Für B.
Spec. Gewicht bei 0°	1.009136	1.010680
- - - 100°	0.924240	—
Siedepunkt bei 758 ^{mm}	244° 7	245° 8
Brechungsindex für D.	1.490738	1.491281.

Für Methylthymol $C^{10}H^{13}(CH^3)O$ aus beiden Thymolen wurde erhalten:

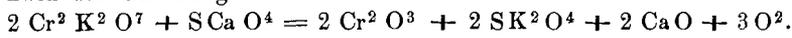
	für A.	für B.
Spec. Gewicht bei 0°	0.953898	0.954314
- - - 100°	0.869281	0.870459
Siedepunkt bei 761 ^{mm}	216° 7	216° 8
Brechungsindex für D.	1.502400	1.501894.

Die Verfasser glauben nicht annehmen zu dürfen, dass die gefundenen Differenzen Versuchsfehlern zuzuschreiben seien, sofern deren Grenze ziemlich überschritten wird. Sie schliessen auf eine Isomerie beider Thymole, wie solche auch durch das Verhalten der beiden Thymolsulfosäuren bestätigt wird.

Brugnatelli und Pelloggio (*Gazz. chim.*) finden, dass Schwefel in Gegenwart von Wasser und Calciumcarbonat viel leichter oxydirt werde, wenn man ersteren in Schwefelkohlenstoff oder Benzol gelöst anwende und das Gemenge gut durchschüttele. Sie treten gegen die Behauptung Pollacci's auf, dass die Oxydation durch den Sauerstoff der Luft erfolge. Wird die Mischung in durch Quecksilber abgeschlossenen oder hermetisch geschlossenen Gefässen erwärmt, so erfolgt keine Sauerstoffabsorbtion, andererseits wird beim Durchleiten

von Sauerstoff durch die kochende Benzinlösung, aber in Abwesenheit von Wasser, keine nennenswerthe Menge von Schwefel oxydirt. Sie haben sich überzeugt, dass der Bildung von Schwefelsäure stets diejenige von Pentathionsäure oder unterschwefliger Säure vorhergehe, und dass die Bildung dieser Säuren einer Wasserzersetzung zuzuschreiben sei.

Nach A. Casali (*Gazz. chim.*) kann ein sehr hübsches Chromgrün einfach und billig durch starkes Ausglühen eines innigen Gemenges von 1 Th. Kaliumbichromat und 3 Th. gebranntem Gyps erhalten werden. Die Reaction erfolgt unter Sauerstoffentwicklung nach der Gleichung:



Die geglühte Masse wird mit sehr verdünnter Salzsäure ausgekocht. Das so erhaltene Chromgrün fixirt sich leicht auf Gewebe und genügt allen Anforderungen der Technik.

Um Fuselöl im Alkohol nachzuweisen, soll man nach C. Bettelli (*Gazz. chim.*) 5 CC. Alkohol mit 6—7 Vol. Wasser verdünnen und mit 15—20 Tropfen Chloroform gut durchschütteln. Das Chloroform hinterlässt beim Verdunsten das etwa vorhanden gewesene Fuselöl, und letzteres kann dann durch den Geruch und durch Aetherification mittelst einer geringen Menge von Schwefelsäure und Alkaliacetat erkannt werden. In dieser Weise soll noch $\frac{1}{2}$ per mille Fuselöl im Alkohol nachgewiesen werden können.

In diesen Berichten VII, 781 habe ich zwei Formeln mitgetheilt, um die Kohlenstoffprocente älterer Analysen in solchen Fällen zu corrigiren, in welchen die Originaldaten der Analyse nicht zu Gebote stehen. Auf mehrmalige Anfragen bezüglich der Entwicklung dieser Formeln, habe ich dieselbe in der *Gazz. chim.* angegeben. Mit $C = 75.854$ (Lieb. u. Redt.) enthielte die Kohlensäure 27.5 pCt. C, während die mit $C = 75$ nur 27.27 pCt. C enthält. In Kohlenstoffprocenten, welche mit $C = 75.854$ berechnet wurden, entspricht also je 27.5 Theilen Kohlenstoff eine Quantität CO^2 , welche mit $C = 75$ nur auf je 27.27 Theile Kohlenstoff geführt hätte. Hieraus ergibt sich für die Beziehung zwischen den früher berechneten (= carb.) und den corrigirten (= carb. corr.) Kohlenstoffprocenten die Proportion:

$$\text{carb.} : \text{carb. corr.} = 27.5 : 27.27$$

und daraus die mitgetheilte Formel:

$$\log. \text{carb. corr.} = \log. \text{carb.} - 0.00357.$$

Mit dem Atomg. $C = 76.438$ (Berz.) enthielte die Kohlensäure 27.65 pCt. C. Für die Correction gelangen wir also zur Proportion:

$$\text{carb.} : \text{carb. corr.} = 27.65 : 27.27$$

und daraus zur Formel:

$$\log. \text{carb. corr.} = \log. \text{carb.} - 0.00598.$$

Werden die im Laufe der letzten 60 Jahre ausgeführten Analysen

der Gerbsäure und ihrer Salze auf die Formel $C^{14}H^{10}O^9$ der Digalussäure bezogen, so ergibt sich eine Uebereinstimmung der Salze unter sich und mit unserer heutigen Anschauung über Salzformeln, wie sie keine der bis jetzt aufgestellten Gerbsäureformel dargeboten hat. Eine hierauf bezügliche Mittheilung in der *Gazz. chim.* wird alsbald ausführlicher in den Annalen veröffentlicht werden.

G. Campani (Siena) giebt in einer Inauguralrede „*L'odierno concetto chimico dei corpi*“ einen kurzen Rückblick über die Entwicklung des Begriffes des chemischen Moleküls seit Anfang des Jahrhunderts.

Der Jahresbericht pro 1874 der önologischen Versuchsstation zu Asti enthält zahlreiche Analysen piemontesischer Weine, ferner Untersuchungen über Weingährung und Vorschläge zur quantitativen Bestimmung einzelner Weinbestandtheile. Auf die vorgeschlagenen analytischen Methoden werde ich in einer späteren Correspondenz zurückkommen.

22. A. Henninger, aus Paris, 11. Januar 1875.

Am 24. December fand die jährliche feierliche Sitzung der Academie statt, in der Hr. Dumas eine sehr eloquente und erhabene Gedenkrede auf

Arthur August de la Rive,

associé étranger de l'Académie hielt.

In derselben Sitzung wurden auch die zahlreichen Preise der Academie vertheilt, von denen folgende der Chemie zu Theil wurden.

Preis Jecker (für organische Chemie) für das Jahr 1872 Hr. E. Jungfleisch. Preis Jecker für das Jahr 1873 Hr. Aimé Girard. Preis Lacaze für das Jahr 1873 Hr. Ch. Friedel.

Akademie, Sitzung vom 4. Januar.

Hr. M. Paulet beschreibt die Veränderungen, welche mit Kupfervitriol injicirte Eisenbahnschwellen nach 10—12-jährigem Liegen erlitten. Die Schwellen sind gewöhnlich kupferfrei, da dieses Metall nach und nach durch die kohlenensäurehaltigen Wasser fortgeführt worden; dagegen enthalten sie viel kohlen-säurehaltigen Kalk und ziemlich beträchtliche Mengen Eisen in unlöslicher Form. Die Veränderungen sind sehr bedeutend an den Stellen, wo die Schienen aufgelegt haben; das Holz hat hier bis zu einer ziemlich grossen Tiefe eine braune Farbe angenommen und ist ganz morsch geworden. Seine Dichte ist auf 0.38 gesunken. Es enthält Stickstoff und bedeutende Mengen Eisen und Calciumcarbonat und löst sich in Kalilauge auf.

Hr. A. Leclerc zeigt, dass beim Keimen der Gerste keine Occlusion von Stickstoff im Anfange des Keimprocesses stattfindet, wie Dé-