

L. Pesci (Enciclopedia chim.) einige Versuche über die Rolle des Eisenoxyds bei der Salpeterbildung angestellt, namentlich bezüglich des Verhaltens des Eisenoxyds bei beschränktem Zutritt oder gänzlichen Abschluss der Luft. Als Ammoniakquelle diente ein breiförmiges Gemenge von Leim oder Albumin mit Aetzkali, in welches man Eisenoxyd einrührte und dann das Gemenge eine Woche lang bei 20—30° stehen liess. Bei Luftzutritt erfolgte die Bildung von Nitrit, ohne dass Reduction des Eisenoxyds nachweisbar war. Das gebildete Oxydul wird sogleich wieder durch den Sauerstoff der Luft oxydirt. War die Luft durch Kohlensäure verdrängt worden, so konnte eine geringe Reduction nachgewiesen werden. Eine reichlichere Reduction hatte statt, wenn man die Einwirkung unter einer Wasserschicht vor sich gehen liess. In mehreren frisch abgelösten Proben von Mauer- salpeter hat Pesci Nitrite nachweisen können. Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir, daran zu erinnern, dass Boettger bereits 1869 im käuflichen Rohsalpeter, und sogar auch im gereinigten, die Gegenwart von Nitriten nachgewiesen hat.

#### 77. A. Henninger, aus Paris, 24. Februar 1875.

Akademie, Sitzung vom 8. Februar.

Hr. Lecoq de Boisbaudran zeigt, dass man, im Widerspruche zu den Angaben des Hrn. Gernez, bei 42° gesättigte Lösungen von Chromalaun auf — 20°, ja sogar auf — 38° abkühlen kann, ohne sie zum Krystallisiren zu bringen; die Lösungen müssen natürlich von jeder Spur festen Chromalauns oder eines anderen Alauns frei sein. Beim Abkühlen gefriert einfach das Wasser und nach dem Schmelzen des Eises findet man nicht die geringste Spur von Krystallen. Oeffnet man dagegen die zugeschmolzene Röhre, so krystallisirt die Flüssigkeit häufig freiwillig (durch Hineinfallen in der Luft schwebender Alaunsplitter), wenn nicht, so bringt das Hineinwerfen einer Spur Chromalauns immer eine Abscheidung von violetten Chromalaunkrystallen hervor. Wenn daher Hr. Gernez zur Stütze seiner Ansicht, dass grüner Chromalaun in Lösung sich nicht freiwillig in die violette Modification zurückverwandelt, angebt, dass die bei 42° gesättigte Lösung des violetten Salzes beim Abkühlen Krystalle liefert, so beruht dies auf einem Irrthum, und aus der Thatsache, dass alle grüne Lösungen beim Abkühlen nicht krystallisiren, lässt sich folglich nicht der Schluss ziehen, dass dieselben kein violettes Salz enthalten.

Die vorliegende Notiz, in der noch einige Prioritätsfragen erörtert werden, wird wohl der langen Debatte zwischen den HH. Gernez und Lecoq de Boisbaudran ein Ende setzen.

Akademie. Sitzung vom 15. Februar.

Hr. Becquerel sucht, indem er seine Untersuchungen über elektrocapillare Wirkungen fortsetzt, die Beziehungen derselben zu den Phänomenen der Endosmose aufzuklären. Die elektrocapillaren Ströme sind nach ihm die Ursachen der Metallreductionen oder anderer chemischer Processe, welche die Endosmose häufig begleiten, und dieselben Ströme wirken auch als mechanische Kraft, um die Flüssigkeiten und die aufgelösten Substanzen von der positiven Flüssigkeit nach der, in der chemischen Reaction negativen Flüssigkeit überzuführen. In allen Fällen, wo die elektrochemische Wirkung mächtig ist, findet keine Endosmose statt, sei es bei Anwendung von organischen, durchdringlichen Scheidewänden, oder von gespaltenen Röhren, insofern als die gelösten Substanzen nicht diffundiren können, da sie ja in den capillaren Zwischenräumen zersetzt werden. Es folgt hieraus, dass die Resultate je nach der Affinität, welche die beiden Flüssigkeiten für einander besitzen, variiren müssen. Die chemische Wirkung und die mechanische Wirkung sind gegenseitig complementar: wenn die chemische Wirkung sehr schwach ist, so überwiegt die Diffusion.

Bei 34 verschiedenen Versuchen hat Hr. Becquerel in 27 Fällen eine Osmose in der Richtung des elektrocapillaren Stromes beobachtet; die 7 anderen Fälle machen eine Ausnahme, da hier die Osmose in entgegengesetzter Richtung stattfand. Indem ich einige Versuche der grossen Arbeit übergehe, fasse ich mit Hrn. Becquerel die Bedingungen zusammen, welche erfüllt sein müssen, damit elektrocapillare Wirkung und Endosmose, oder das eine oder das andere Phänomen stattfindet. 1) Zwei verschiedene Flüssigkeiten, welche chemisch aufeinander einwirken, getrennt durch eine durchdringliche Scheidewand organischer oder anorganischer Natur, sind erforderlich. 2) Sollen elektrocapillare Ströme entstehen können, so darf die Durchdringlichkeit nicht so gross sein, dass Diffusion oder Filtration stattfinden könnte, denn in diesem Falle geht Wechselersetzungen vor sich, welche krystallisirte oder nicht krystallisirte Verbindungen erzeugen. 3) Die Durchdringlichkeit muss jedoch andererseits vollkommen genug sein, um die beiden Flüssigkeiten hinlänglich in Berührung zu bringen, damit eine zur Erzeugung eines elektrocapillaren Stromes längs der Wände der Capillarräume hinreichende Menge Electricität entbunden werden kann. 4) Es findet nur dann Diffusion statt, wenn die Lösungen, oder vielmehr die darin enthaltenen Substanzen, nicht vollständig in den Capillarräumen durch die elektrocapillaren Ströme zersetzt werden. 5) Im Organismus scheinen die Bedingungen zur Erzeugung der elektrocapillaren Wirkungen erfüllt zu sein, denn man beobachtet hier keine Diffusionsphänomene, welche von Wechselersetzungen begleitet wären. 6) Die Intensität der Elektrocapillar-

ströme hängt von mehreren Ursachen ab, von der elektromotorischen Kraft, folglich der Affinität der beiden Flüssigkeiten und von der Grösse der Poren. In einem zweiten Theile seiner Abhandlung beweist der Verfasser die Existenz von Elektrocapillarströmen in dem lebenden Organismus. Er zeigt, dass die äusseren Theile der Capillargefässe die negativen Pole bilden, während die inneren Wände der Capillargefässe positiv sind. Es folgt hieraus, dass die Oxydationen im Blute vor sich gehen, und dass, wenn Osmose stattfindet, dieselbe gegen die Muskeln gerichtet ist.

Das Innere der Muskeln ist elektronegativ und die Peripherie positiv; andererseits sind die Theile des Muskels, welche den Knochen berühren, negativ, im Vergleich zu den äusseren Theilen. Man hat natürlich die Elektrocapillarströme zwischen zwei einzelnen Muskelfasern nicht bestimmen können und die obigen Resultate geben nur die Summe aller Elementarströme.

Endlich bespricht Hr. Becquerel einige Knollengewächse und besonders die Kartoffel in Bezug auf die Vertheilung der Elektrocapillarströme. Im Transversalschnitt der Kartoffel kann man vier concentrische Schichten unterscheiden, A, B, C, E (A innerer Theil; E Schale) zwischen denen Ströme circuliren, deren elektromotorische Kräfte durch folgende Zahlen ausgedrückt werden können.

$$AB = - 10.25; CB = 16.5; EC = 10.8.$$

Nun ist aber  $AE = EC + CB + AB$ , oder wenn man die entsprechenden Werthe in die Gleichung einführt:  $AE = 17.05$ ; die direkte Bestimmung dieser Grösse ergab 21. Das innere der Kartoffel ist negativ im Vergleich zu der Schale, welche positiv ist, so dass im Inneren die Oxydation am lebhaftesten ist.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 19. Februar.

Hr. R. D. Silva hat die Einwirkung einiger Natriumalkoholate auf Monobromcampher  $C_{10}H_{15}BrO$  studirt. Erhitzt man diesen Körper mit Natriumalkoholat  $C_2H_5ONa$  in zugeschmolzenen Röhren auf  $145-150^{\circ}$ , so scheidet sich Bromnatrium ab und beim Destilliren des Röhreninhaltes geht nach dem Alkohol ein krystallinisches Produkt von eigenthümlichem Geruch über, welches zwischen  $220$  und  $240^{\circ}$  siedet. Hr. Silva hat es noch nicht analysiren können, aber alles drängt zu der Meinung, dass es der Formel  $C_{10}H_{15}(OC_2H_5)O$  entsprechend zusammengesetzt ist. Dieser Körper fixirt nicht direkt Brom. Dass derselbe nicht durch Verlust von Bromwasserstoff aus dem Monobromkampher entstanden ist, und sehr wahrscheinlich der Alkohol an der Reaction theilgenommen hat, geht daraus hervor, dass Natriumpropylat und Natriumisopropylat bei ihrer Einwirkung auf Monobromkampher von der vorhergehenden Substanz verschiedene Produkte von eigenthümlichem Geruche liefern.

Fügt man nach Hrn. Bong Cyankalium zu der sauren Lösung eines Kupfersalzes, so entsteht eine rothe Färbung; der Körper, der diese Färbung verursacht, hat nicht isolirt werden können, da er zu unbeständig ist. Er verbindet sich aber mit Eisen und erlangt dadurch eine grosse Stabilität. Man versetzt ein saures Kupfersalz mit einem Ueberschuss von Cyankalium und fügt dann ein Eisensalz hinzu. Die Lösung färbt sich purpurroth und giebt mit Säuren einen Niederschlag, den man durch Lösen in Ammoniumcarbonat, neue Fällung und mehrmalige Wiederholung des Processes, und zuletzt durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff reinigt.

Was nun die so bereitete Substanz ist, hat Hr. Bong nicht der Gesellschaft mitgetheilt. Er sagt nur, dass die Körper, welche er dargestellt, alle purpurroth gefärbt sind und die allgemeine Formel  $\text{Fe Cy}_8 \text{H}_8 \text{O}_4 (\text{M}')_2$  besitzen, worin  $\text{M}'$  ein einatomiges Metall repräsentirt. Diese Verbindungen widerstehen den siedenden Alkalien, den verdünnten Säuren, dem Schwefelammonium, dem Lichte.

Die freie Säure soll sich unter Abscheidung von Berlinerblau an der Luft zersetzen.

Ich bedauere, keinen genaueren Bericht von der Arbeit des Hrn. Bong abstaten zu können, aber dies ist alles, was ich aus seiner zu allgemeinen und dadurch wenig klaren Mittheilung habe herausfinden können.

#### 78. A. Kuhlberg aus St. Petersburg. Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft vom 9./21. Januar 1875.

Hr. D. Mendelejeff hat in Gemeinschaft mit Hrn. Inostranzeff während der Weihnachtsferien eine Excursion unternommen, um die Lagerstätten des Sphärosiderites zu untersuchen, die sich auf dem Gute Sinowjewo des Hrn. Anziferoff (Gouvernement Orloff, Kreis Krim) befinden. Ungeachtet des die Erde bedeckenden Schnee's konnten die genannten Herren an den Abhängen und in den Schluchten eine grosse Menge und Ausdehnung dieses Erzes beobachten. Diese Lager erstrecken sich nach den vorläufigen Bestimmungen 6 Werst (1 W. circa 1 Kilometer) von N. nach S. und 3 Werst von W. nach O. Es ist anzunehmen, dass das Erz eine weit grössere Ausdehnung habe, was jedoch in dieser Jahreszeit nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Wenn man das Niveau des kleinen Flüsschens als Grundlage nimmt, so befindet sich das Erz 30' bis 150' höher. Die obere Erzschicht, die an allen Abhängen zu Tage tritt, befindet sich 5' bis 12' unter der Erdoberfläche und besteht aus amorphem, gelbgrauen Sphärosiderit, ihre Dicke ist 30 Centim. Die Erzschicht liegt auf einem Thonlager, welches wiederum von Eisenerz derselben Art unterlagert wird. An den Abhängen bemerkt man sogar noch eine