

violettrothen Nadelchen aus. Am besten lässt er sich noch aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiren. Die Analysen von verschiedenen Präparaten haben mich bis jetzt zu keinen übereinstimmenden Resultaten geführt. Am nächsten stimmen die gefundenen Zahlen auf die Formel des Nitrosoindols, wofür auch das sonstige Verhalten dieses Farbstoffes spricht. So enthielt der aus Essigsäure umkrystallisirte Farbstoff C 64.1, H 4.3, N 16.7 pCt. Die Formel  $C_8H_6(NO)N$  verlangt: C 65.7, H 4.1, N 19.1 pCt. Ich hoffe jedoch darüber bald ins Klare zu kommen.

Den Entstehungsmodus des Indols aus dem Eiweiss, so wie dessen Beziehung zur Pankreasverdauung will ich erst dann ausführlich besprechen, wenn ich meine Untersuchungen hierüber erschöpfend durchgeführt habe.

Bern, den 12. März 1875.

## Correspondenzen.

### 99. A. Henninger, aus Paris, 10. März 1875.

Akademie, Sitzung vom 22. Februar.

Herr Pasteur hält, auf die Theorie der Gährungserscheinungen zurückkommend, seine schon lange aufgestellten Ansichten vollkommen aufrecht und widerlegt die Versuche der HHrn. Brefeld und Traube über das Verhalten der Hefe in sauerstofffreien Medien. Hr. Pasteur stellt folgenden Versuch an. Ein Ballon von mehreren Litern Inhalt wird mit zuckerhaltigem Hefenabsud angefüllt und zum Sieden erhitzt, um die gelöste Luft auszutreiben. Der Ballon besitzt zwei Tubulus, von denen der eine an ein kleines Trichterrohr mit Glashahn angeschmolzen ist, während der andere an der Glasbläserlampe röhrenförmig ausgezogen und umgebogen ist, um als Ableitungsröhre für die sich entwickelnden Gase zu dienen. Letztere taucht, während die Flüssigkeit im Ballon kocht, in ein Gefäss, in welchem derselbe zuckerhaltige Hefenabsud zum Kochen erhitzt und während dem darauf folgenden Erkalten des Ballons im Sieden erhalten wird. Nach vollkommenem Erkalten wird die Gasentwicklungsröhre in eine kleine Quecksilberwanne getaucht und der ganze Apparat in einen auf 20—25° erhitzten Raum gestellt. Die Flüssigkeit des Ballons enthält keine Spur Sauerstoff, denn sie bläut nicht im geringsten eine Lösung von mit Natriumhydrosulfit reducirtem Indigocarmin.

Nun bringt man in den kleinen Trichter 3—4 Cubikcentimeter Biermalz oder zuckerhaltigen Hefenabsud und setzt diese Flüssigkeit in Gährung; man verfährt dabei mit der nöthigen Sorgfalt, damit

diese Gährung rein ist, d. h. damit die angewendete Hefe kein fremdes Ferment enthalten kann. Sobald diese kleine Gährung in vollem Gange ist, öffnet man den Hahn und lässt einige Tropfen der Flüssigkeit in den Ballon treten.

Die ausserordentlich geringe Menge Hefe entwickelt sich alsbald, und das Gewicht der nach dem Versuche gebildeten Hefe und die Quantität zersetzten Zuckers hängen nur von dem Volumen der angewendeten gährungsfähigen Flüssigkeit ab. Die Gährung verläuft allerdings langsamer, als bei Zutritt der Luft, aber sie vollendet sich gänzlich. — Aus diesem Versuche schliesst Hr. Pasteur:

1) Die Hefe entwickelt sich bei Abschluss des Sauerstoffs; hierin stimmen Hr. Pasteur und Hr. Traube überein und stehen im Widerspruche mit Hrn. Brefeld.

2) Auch bei Abschluss des Sauerstoffs vollendet sich die Gährung, und das widerspricht den Ergebnissen der Versuche des Hrn. Traube.

Hr. Pasteur erklärt diese widersprechenden Resultate durch die Natur der angewendeten Hefe; lässt man in dem oben beschriebenen Versuche die Gährung in dem kleinen Trichter sich vollenden und öffnet erst dann den Hahn, so entwickelt sich die Hefe kaum; wahrscheinlich hat Hr. Brefeld für seine Versuche zu alte Hefe angewendet. Andererseits, wenn Hr. Traube keine vollständige Gährung bei Sauerstoffabschluss erzielt hat, so liegt der Grund nach Hrn. Pasteur darin, dass dieser Gelehrte wahrscheinlich keine reine Hefe zu seiner Verfügung hatte; in diesem Falle entwickeln sich fremde Fermente, welche die Wirkung der Hefe beeinträchtigen und ihre Entwicklung hemmen.

Die HHrn. H. Sainte-Claire-Deville und H. Debray haben ein Studium einiger Rutheniumverbindungen begonnen.

Das reine Ruthenium ist ebenso schwer schmelzbar als Iridium und brennt in einer oxydirenden Atmosphäre unter Funkenspruhlen mit russender Flamme und Verbreitung eines sehr deutlichen Ozongeruchs. Die Verfasser haben das Oxyd Fremy's  $RuO_2$  in sehr schönen Krystallen bereitet, und ferner die Perruthensaure  $RuO_4$  in grosser Menge durch Behandeln des ruthensauren Kaliums, Natriums oder Baryums mit Chlor dargestellt. Als sie versuchten 150 Grm. dieses Anhydrids, welches sehr schöne, bei  $40^0$  schmelzende Krystalle bildet, zu destilliren, fing gegen  $108^0$  eine Gasentwicklung an und einige Augenblicke später trat eine fürchterliche Explosion ein, das Laboratorium wurde von einem schwarzen, russartigen Rauche angefüllt und gleichzeitig verbreitete sich ein sehr intensiver Ozongeruch.

Das aus Ruthenoxyd mittelst Wasserstoff erhaltene Ruthenium oxydirt sich leicht, wenn man es in einer Muffel erhitzt; die Temperatur darf dabei nicht zu hoch sein, da in diesem Falle durch Verfuchtigung Verluste eintreten.

Hr. J. B. Schnetzler hat die Einwirkung des Borax auf den Pflanzenorganismus, Thierorganismus, auf die Gährung und Faulung studirt; ich erlaube mir auf die Abhandlung selbst zu verweisen.

Nach Beobachtungen des Hrn. Bobierre lässt sich die Schwefelsäure ganz ruhig und ohne Gefahr destilliren, wenn man eine hinreichende Menge Platin hinzusetzt (12 Grm. auf 320 C. C. Schwefelsäure).

Hr. Giraud hat eine Untersuchung über die Pflanzenschleime begonnen und giebt heute die ersten auf den Tragantgummi bezüglichen Resultate. Dieser enthält mehr als die Hälfte eines in Wasser unlöslichen Pectinkörpers, der vielleicht mit der Pectose von Fremy identisch ist, und welcher durch heisses Wasser oder besser 1procentige heisse Salzsäure in Pectin verwandelt wird. Alkalien führen dieses Pectin, wie das gewöhnliche, in Pectinsäure und Metapectinsäure über; die Pectinsäure und ihr Blei- und Baryumsalz haben dieselbe Zusammensetzung wie die Pectinsäure und ihre Salze aus den Früchten. Der Tragantgummi besitzt folgende Zusammensetzung, auf 100 Theile

Wasser . . . . .	20
Pectinkörper . . . . .	60
Löslicher Gummi . . . . .	8—10
Cellulose . . . . .	3
Stärke . . . . .	2—3
Mineralstoffe . . . . .	3
Stickstoffkörper . . . . .	Spuren.

Hr. Giraud theilt die Pflanzenschleime im Allgemeinen in drei Gruppen.

1) Tragantgummi, durch das pectinerzeugende Produkt charakterisirt.

2) Die Pflanzenschleime ohne Pectinkörper, welche durch die schwächsten Säuren in den unlöslichen Zustand übergeführt werden, z. B. Quittenschleim. Letzterer enthält ausserdem eine beträchtliche Menge Cellulose (20 pCt. des eingetrockneten Schleims).

3) Pflanzenschleime ohne Pectinkörper, die durch Säuren nicht gefällt, aber dadurch rasch in einen dextrinartigen und einen Zuckerkörper umgewandelt werden.

Hr. L. Cailletet hat den Einfluss des Druckes auf die Verbrennung untersucht und schliesst aus seinen Versuchen, dass die Temperatur mit dem Drucke wächst, ohne dass jedoch die Temperaturzunahme nothwendigerweise sehr bedeutend sei. Die Lichtstärke der Flamme nimmt beträchtlich zu; so brennt Alkohol bei 18—20 Atmosphären mit heller weisser Flamme, wie eine Stearinkerze. Schwefel und Schwefelkohlenstoff brennen ebenfalls mit bedeutend leuchtender Flamme als bei dem gewöhnlichen Drucke, ohne dass dabei bedeutende

Mengen Schwefelsäure entstanden. Die chemischen Lichtstrahlen einer Flamme nehmen mit dem Druck ebenfalls an Intensität zu.

Hr. Ditte giebt ein neues Verfahren zur Bestimmung der Borsäure an, welches auf der Krystallisation des Calciumborates  $\text{Bo}^2 \text{O}^3$ ,  $\text{Ca O}$  in einem geschmolzenen Gemenge von 1 Th. Chlorcalcium und 3 Th. einer Mischung äquivalenter Mengen Chlornatrium und Chlorkalium beruht. Das Calciumborat krystallisirt bei passendem Erhitzen des Tiegels in der Gestalt eines Ringes an der Oberfläche der geschmolzenen Chloride und kann nachher durch kaltes Wasser von den Chloriden getrennt, auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und gewogen werden. Die erhaltenen Resultate sind sehr genau. Hr. Ditte beschreibt in seiner Abhandlung die Einzelheiten seines Verfahrens, welches einige Schwierigkeiten in der Ausführung darbietet; eine Hauptbedingung ist, den Boden des Tiegels möglichst hoch, jedoch nicht bis zum Schmelzpunkte des Calciumborats zu erhitzen, dagegen die Oberfläche der geschmolzenen Chloride auf der möglichst niedrigen Temperatur zu erhalten, damit das gelöste Borat nach und nach krystallisiren kann. Das Erhitzen des Tiegels muss mit einer Gebläselampe geschehen, da der Bunsen'sche Brenner eine zu breite Flamme erzeugt. Die genaue Beschreibung des Verfahrens kann hier keinen Platz finden.

In Folge einer Mittheilung des Hrn. Schützenberger über eine Buttersäuregährung durch die Wasserpflanze *Elodea canadensis* hervorgerufen (diese Ber. VIII, 185) hat Hr. Pasteur diesem Gelehrten die Meinung ausgesprochen, dass er deshalb kein Buttersäureferment in der Flüssigkeit gefunden habe, weil dieses Ferment unter den Bedingungen des in Rede stehenden Versuchs seine mineralische und stickstoffhaltige Nahrung nur an der Oberfläche der Pflanze selbst finden könnte und deshalb sich daselbst hauptsächlich festgesetzt habe. Hr. Schützenberger tritt nach den Beobachtungen, die er im Laboratorium des Hrn. Pasteur über diesen Gegenstand hat machen können, der obigen Erklärung Pasteur's bei.

Akademie, Sitzung vom 1. März 1875.

Hr. Berthelot theilt der Akademie Bestimmungen der Lösungswärme des Natriumbutyrate mit. Dieses Salz enthält  $\text{C}_4 \text{H}_7 \text{NaO}_2 + 3 \text{H}_2 \text{O}$  und verliert bei  $110^\circ$  oder im luftleeren Raume die 3 Mol. Wasser; im letzteren Falle geht jedoch das letzte halbe Molekül viel langsamer weg als die  $2\frac{1}{2}$  anderen, so dass man die Existenz eines Salzes  $(\text{C}_4 \text{H}_7 \text{NaO}_2)_2 + \text{H}_2 \text{O}$  annehmen kann, wobin übrigens auch thermochemische Bestimmungen führen.

Das Natriumbutyrate scheint bei seiner Auflösung in Wasser, die ziemlich rasch stattfindet, nicht augenblicklich seinen definitiven Molekularzustand anzunehmen, aber die daraus entspringenden Unregel-

mässigkeiten übersteigen nicht  $\pm 0.25$  Cal. Die Lösungswärme variiert auch mit der Verdünnung, da der Zusatz von Wasser zu einer concentrirten Lösung von Wärmeentwicklung begleitet ist. Bei  $6^{\circ}$  wurden bei dem Auflösen des Salzes in 120 Theilen Wasser folgende Zahlen erhalten:

$C_4 H_7 Na O_2$ (bei $110^{\circ}$ getrocknet)	entwickelt	+ 4.27	Cal.
-	(in der Luftleere getr.)	-	+ 4.21 -
$C_4 H_7 Na O_2 + \frac{1}{2} H_2 O$	-	+ 3.66	-
$C_4 H_7 Na O_2 + 3 H_2 O$	-	+ 3.44	-

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass bei Verbindung des ersten halben Moleküls Wasser + 0.58 Cal. entwickelt werden, während der Bindung der übrigen  $2\frac{1}{2} H_2 O$  nur + 0.22 Cal. entsprechen.

Rechnet man diese Zahlen aber auf festes Wasser um, so findet man, dass das erste  $\frac{1}{2} H_2 O$  bei seiner Vereinigung mit festem Natriumbutyrat — 0.135 Cal. absorbirt, während die übrigen  $2\frac{1}{2} H_2 O$  — 3.49 Cal. absorbiren. Die Verbindung von festem Wasser mit festem Natriumbutyrat absorbirt folglich eine bedeutende Menge Wärme oder mit anderen Worten, die Bindung des Krystallwasser unter  $0^{\circ}$  würde Wärme absorbiren, während über  $0^{\circ}$  Wärme frei wird. Es ist dies ein interessanter und bei den krystallwasserhaltigen Salzen fast allein stehender Fall, den Hr. Berthelot bis jetzt nur beim Strontiumacetat, und hier in bedeutend weniger ausgesprochener Weise, beobachtet hatte.

Hr. Berthelot knüpft hieran interessante, allgemeine Betrachtungen über die Körper, deren Bildung, je nach der Temperatur, bei der sie statthat, Wärme entbindet oder Wärme absorbirt und zeigt, dass man durch die Wärmetönung die mit der Temperatur sonderbar wechselnde Beständigkeit der allotropischen Modificationen einiger Elemente und das eigenthümliche Verhalten einiger Verbindungen, welche bei höherer Temperatur beständiger sind als bei niederer, also beim Erkalten von einer gewissen Temperatur an Zersetzung erleiden, erklären kann. Ich bedauere, dass diese Betrachtungen keinen kurzen Auszug gestatten.

Hr. A. Ditte behandelt heute in Fortsetzung seiner Arbeit über die quantitative Bestimmung der Borsäure die Fälle, wo Borsäure sich neben Erd- oder schweren Metallen in Lösung befindet. Er eliminirt dieselben nach den bekannten Methoden, nur vermeidet er Reagentien einzuführen, welche mit dem Chlorcalcium unlösliche Verbindungen erzeugen können. Hat man im Lauf der Analyse Alkalicarbonat angewendet, so muss man dieselben durch Salzsäure zersetzen und durch gelindes Erhitzen die Kohlensäure austreiben; sodann setzt man Ammoniak und Chlorcalcium zu, dampft die Masse im Platintiegel ab und schmilzt unter Zusatz von dem Gemenge von Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorcalcium, wie oben angegeben.

Zur Trennung der Borsäure und Kieselsäure scheidet Hr. Ditte beide auf passende Weise von allen Metallen, ausser den Alkalien, fällt mit Chlorcalcium und Ammoniak und verfährt wie oben; er erhält so ein Gemenge von Calciumborat und geschmolzenem Calciumsilicat, welches er wägt und indem er Kieselsäure und Kalk ermittelt, ergibt sich die Borsäuremenge aus der Differenz. Natürlich bleibt die Kieselsäure des Minerals theilweise bei den fremden Metallen, da es ja nur obenauf ankommt, die Borsäure vollständig in Lösung überzuführen. Zur Trennung von Borsäure und Fluor verfährt Hr. Ditte ähnlich und erhält nach dem Schmelzen mit der Chloridmischung ein Gemenge von Fluorcalcium und Calciumborat, aus dem er das letztere Salz durch eine concentrirte und heisse Lösung von Ammoniumnitrat auszieht. Ich habe mir erlaubt die Einzelheiten der verschiedenen Methoden zu übergehen und nur das Princip anzugeben, da es nicht möglich ist ein quantitatives Bestimmungsverfahren kurz zu beschreiben; die kleinsten Details haben ihre Wichtigkeit.

Hr. Lescoeur hat Versuche über die Einwirkung der Essigsäure auf Formiate ausgeführt und zieht daraus folgende Schlüsse. Die Essigsäure vermag die Ameisensäure aus ihren Salzen häufig in bedeutender Menge schon in der Kälte zu verdrängen. Die in Freiheit gesetzte Menge Ameisensäure wächst mit dem Ueberschusse der Essigsäure. Die Gegenwart von Wasser beeinflusst das Phänomen nicht in merklicher Weise.

Hr. W. Louguinin theilt der Akademie eine Reihe sehr zahlreicher und mit der grössten Sorgfalt ausgeführter Versuche über die Bildungswärme der Kaliumsalze einiger Säuren der Fettsäurereihe mit. Es geht hieraus hervor, dass die Bildungswärme der Kaliumsalze wächst, wenn man in der Reihe der homologen Säuren aufsteigt.

1 Mol. Buttersäure entwickelt . . . . .	+ 14.3 Cal.
- Isobuttersäure - . . . . .	+ 14.3 -
- Valeriansäure aus Baldrian entwickelt	+ 14.4 -
- Valeriansäure aus Amylalkohol -	+ 14.6 -

während nach Hrn. Berthelots Bestimmungen

Ameisensäure entwickelt	+ 13.3 Cal.
Essigsäure -	+ 13.4 -

Die beiden isomeren Buttersäuren besitzen ungefähr dieselbe Neutralisationswärme und auch dieselbe Lösungstönung (+ 0.48 Buttersäure, + 0.58 Isobuttersäure).

Die Valeriansäure aus Baldrian entwickelt bei ihrer Lösung in Wasser + 0.99 Cal. und die Säure aus Amylalkohol + 0.67.

Trimethyllessigsäure entwickelt bei ihrer Verbindung mit Kali + 13.9 Cal., also weniger als die isomere Valeriansäure.

## Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 5. März.

Hr. Bourgoin macht der Gesellschaft eine Mittheilung über gebromtes Acetylenbromid und Hr. Lescoeur über die Verdrängung der Ameisensäure durch Essigsäure (siehe oben); Hr. Berthelot hält einen längeren Vortrag, in dem er die Resultate seiner Bestimmungen der Wärmeconstanten der Fettsäuren und die Folgerungen, welche man daraus ziehen kann, auseinanderlegte. Ich habe schon Gelegenheit gehabt in früheren Correspondenzen (siehe auch oben) diese Untersuchungen zu erwähnen. Hr. Ch. Friedel beschreibt ein Verfahren zur Trennung von Eisenoxyd und Titansäure. Das Gemenge wird in einem Schiffchen in einer Glasröhre erhitzt und eine Mischung von Chlorgas und Salzsäure darüber geleitet. Das Eisen verflüchtigt sich in der Form von Eisenchlorid und condensirt sich theilweise in den kälteren Theilen des Rohres, theilweise in einem vorgelegten Kugelapparat, und die letzten Spuren in einer langen, angefügten Glasröhre. Nach 2—3 Stunden ist alles Eisen verflüchtigt und in dem Schiffchen findet man weisse Titansäure. Bei genauen Versuchen muss das verflüchtigte Eisenchlorid mit Ammoniak ausgefüllt und von neuem mit Chlor und Salzsäure behandelt werden, da es gewöhnlich etwas Titansäure mit fortführt.

Man kann auch das Gemenge von Eisenoxyd und Titansäure zuerst durch feuchtes Wasserstoffgas reduciren (trocknes Gas würde die Titansäure theilweise in niedrigere Oxydationsstufen überführen), und es sodann im Chlorstrom erhitzen.

Bei diesen Versuchen nimmt sonderbarer Weise das Schiffchen um einige Milligramme an Gewicht zu und verliert diesen Ueberschuss wieder beim Glühen von der Luft.

Lässt man Titanchlorid über zur Hellrothgluth erhitztes Eisenoxyd streichen, so verflüchtigt sich das Eisen vollständig und es bleibt ein Rückstand von Titansäure. Titansäure verflüchtigt sich vollkommen, wenn man sie bei Weissgluth in einem Chlorstrom erhitzt; es wird freier Sauerstoff und Titanchlorid gebildet.

## 100. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

### I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

(Bd. 176. Heft 1.)

Untersuchungen aus dem Laboratorium des Prof. F. Beilstein in St. Petersburg.

7. Hemilian, W. Ueber Sulfbuttersäuren. S. 1.
8. Tawildarow, N. Ueber die Bromderivate des Aethans. S. 12.
9. Beilstein, F., und Kurbatow, Ap. Ueber den Zusammenhang substituierter Benzole und Phenole. S. 27.