

gen mit. Hr. Osipoff hat Schwefelsäure verschiedener Concentration auf Amylen einwirken lassen. Verdünnte Schwefelsäure (2 Volume  $H_2SO_4$ , 1 Volum  $H_2O$ , spec. Gew. 1.67<sup>0</sup> bei 20<sup>0</sup>) wurde vorsichtig mit Amylen (Siedep. 32—40<sup>0</sup>) gemischt. Der hierbei erhaltene Alkohol siedet bei 96—97<sup>0</sup>. Farblose Flüssigkeit, nach Kampher und Bittermandelöl riechend. Das daraus bereitete Jodür siedet bei 115 bis 120<sup>0</sup>. Der Alkohol krystallisirt bei —30<sup>0</sup>. Eine in dieselbe Kältemischung gestellte Probe von Amylenhydrat krystallisirte nicht. Aus diesen Reactionen schliesst der Verfasser, dass er es mit dem Dimethyläthylcarbinol Popoff's zu thun habe. Darauf nahm Verfasser ein Gemisch von 2 Th.  $H_2SO_4$  und 1 Th.  $H_2O$  (spec. Gew. bei 20<sup>0</sup> = 1.545<sup>0</sup>). Bei Behandlung des Amylens auf dieselbe Weise erhielt er einen Alkohol, der bei 102—103<sup>0</sup> siedet, sein Jodür bei 125—127<sup>0</sup>. Dieser Alkohol krystallisirt nicht bei —30<sup>0</sup>. Er hatte also das Amylenhydrat von Würtz erhalten. Diese Resultate erklärt Verfasser dadurch, dass er für das Amylen die von Flavitzky gegebene Formel adoptirt  $C \begin{cases} (CH_3)_2 \\ CH.C_2H_5 \end{cases}$ , oder dass das käufliche Amylen aus zwei isomeren Verbindungen besteht, von denen sich jede derselben anders zu  $H_2SO_4$  verhält.

Hr. Menshutkin macht für Hrn. J. Tropp folgende Mittheilung über den Kampher des *Ledum palastre*. Etwa 1000 Pfund der Blätter dieses in der Umgegend Petersburg's wachsenden Gesträuches werden mit Wasser gekocht und die übergehenden Dämpfe condensirt. Hr. Tropp erhielt ein Oel, das sich an der Luft sehr bald in eine krystallinische Masse verwandelt. In Wasser ist diese Substanz fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt sie in schönen, prismatischen Krystallen. Ein Tropfen  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$  geben eine dunkelviolette Färbung. Cl, Br, J verändern das Oel in eine schwarze Masse. Beim Kochen des Oeles mit  $HNO_3$  (spec. Gew. 1.35) erhielt der Verfasser orangefarbene Krystalle. Die Analyse des Ledumkamphers gab folgende Zahlen: C 83.4, H 11.4, O 5.1:  $C_{2.8}H_{4.8}O$ .

Petersburg, den 25./5. März 1875.

### 151. A. Henninger, aus Paris, 14. April 1875.

Akademie, Sitzung vom 22. März.

Hr. Berthelot hat die Stabilität der Salze der einatomigen Fettsäuren bei Gegenwart von Wasser, sowie die gegenseitige Verdrängung dieser Säuren aus ihren Salzen thermisch untersucht und giebt eine grosse Anzahl Zahlenresultate, welche ich mir zu übergehen er-

laube. Die Fettsäuren stehen in Bezug auf Beständigkeit ihrer Salze in der Mitte zwischen den starken und den schwachen Mineralsäuren (Kohlensäure, Borsäure). Die Ameisensäure kann den starken Säuren an die Seite gesetzt werden, je höher man jedoch in der Reihe der Fettsäuren emporsteigt, um so schwächer werden die sauren Eigenschaften und um so leichter zersetzen sich die Salze durch Wasser.

Das Phänomen der gegenseitigen Verdrängung der Fettsäuren in Lösung ist complexer Natur und je nach den Säuren von Wärmeentbindung oder von Wärmeabsorption begleitet; Hr. Berthelot zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass eine Theilung der Basis zwischen den beiden Fettsäuren unter Bildung der sauren Salze (Biacetate, Bivalerate u. s. w.) eintritt.

Hr. P. Bert macht eine Mittheilung über die Absorption des Sauerstoffs durch Blut bei wechselndem Drucke; es geht aus diesen Versuchen hervor, dass das Oxyhämoglobin eine bestimmte Verbindung ist, welche bei zunehmendem Drucke keine weitere Menge Sauerstoff aufnehmen kann. (Der Sauerstoff löst sich in diesem Falle einfach im Blutserum auf und folgt dem Dalton'schen Gesetze.)

Das Oxyhämoglobin ist bei 16° beständig, selbst wenn der Druck auf  $\frac{1}{4}$  Atmosphäre sinkt; bei der Temperatur des Körpers erleidet es jedoch eine um so grössere Dissociation, als der Druck geringer wird.

Hr. Lecoq de Boisbaudran hat seine Versuche über das molekulare Gleichgewicht in Chromalaunlösungen fortgesetzt und von Neuem und mit Genauigkeit die Dilatation der frisch bereiteten Lösung des violetten Alauns und die Contraction der Lösung des grünen Alauns bestimmt und dabei Sorge getragen, dass die Temperatur während des ganzen Versuches constant blieb. Die Contraction der grünen Lösung ist ungefähr 12—13 mal grösser, als die Dilatation der violetten Flüssigkeit (siehe auch diese Berichte VII, S. 1799).

#### Akademie, Sitzung vom 29. März.

Die HHrn. Fremy und Dehérain haben eine grössere Untersuchung über die Zuckerrübe begonnen, deren erste Resultate sie heute der Akademie vorlegen.

Die Zuckerrübe kann in einem von Humus ganz freien Boden zur vollkommenen Entwicklung gelangen, unter der Bedingung regelmässig begossen zu werden und Stickstoff, Phosphorsäure, Kalk und Kali enthaltenden Dünger zu empfangen. Wenn man nur die Entwicklung der Rübe betrachtet, so scheint die Form, unter der man ihr den Stickstoff darbietet (Natronsalpeter, Kalisalpeter, Ammoniumsulfat, stickstoffhaltige, organische Stoffe), ohne Einfluss zu sein.

Zuckerrüben, welche in einem künstlichen, todten Boden gewachsen sind und als Nahrung nur chemischen Dünger erhalten, können bis zu 18 pCt. Zucker enthalten.

Die im verflossenen Jahre beobachteten Thatsachen stellen fest, dass die zuckerreichen Zuckerrüben arm an Eiweisskörpern sind, während umgekehrt die Zuckerrüben, welche viel Albuminkörper enthalten, arm an Zucker sind. Wenn es daher wichtig ist, bei der Rübenkultur vor allem einen guten Saamen zu wählen, so muss man andererseits auch wissen, dass man zuckerarme Rüben erzielen kann, wenn der gute Samen in einen Boden, der eine zu grosse Menge Stickstoff enthält, gesät wird.

Die HHrn. L. Troost und P. Hautefeuille sind mit der Fortsetzung des Studiums der Auflösung des Wasserstoffs in Nickel, Kobalt und Eisen beschäftigt; diese Metalle absorbiren direkt Wasserstoffgas, ohne dass man eine chemische Verbindung annehmen könnte. Pyrophorisches Eisen, Nickel und Kobalt condensiren eine grössere Menge dieses Gases, als die compacten Metalle; das Gas entweicht vollständig vor der Rothgluth und die von Wasserstoff befreiten Metalle behalten ihre pyrophorischen Eigenschaften bei.

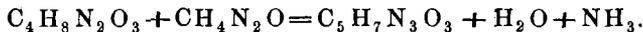
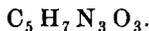
Das pyrophorische Eisen zersetzt Wasser langsam bei gewöhnlicher Temperatur und rasch bei  $100^{\circ}$ ; Nickel und Kobalt theilen diese Eigenschaft nicht.

Hr. G. Lemoine veröffentlicht eine interessante Notiz über das chemische Gleichgewicht zwischen Wasserstoff und Jod in Gasform. Seine Versuche wurden in der Art ausgeführt, dass er Jod und Wasserstoff in atomistischem Verhältniss oder fertig gebildeten Jodwasserstoff in zugeschmolzenen Gefässen eine bestimmte Zeit lang auf eine constante Temperatur ( $265^{\circ}$ ,  $350^{\circ}$  und  $440^{\circ}$ ) erhitzte und sodann den unverbundenen oder freigewordenen Wasserstoff bestimmte. Die Wärme bewirkt allmählig die Verbindung von Wasserstoff mit Joddampf und andererseits die Zersetzung des Jodwasserstoffs. Diese beiden entgegengesetzten Reactionen laufen auf ein und dieselbe Grenze hinaus; das Gleichgewicht zwischen den inversen Wirkungen der Wärme und der Affinität stellt sich langsam her, bei  $440^{\circ}$  nach Stunden, bei  $350^{\circ}$  nach Wochen und bei  $265^{\circ}$  nach Monaten. Die Reactionsgeschwindigkeit nimmt andererseits auch mit dem Drucke zu. Die Grösse der Grenze nimmt etwas, jedoch wenig mit der Temperatur zu, dagegen verringert sie sich mit dem Drucke; so zersetzen sich bei  $350^{\circ}$  19 pCt. des Jodwasserstoffs und 21 pCt. bei  $440^{\circ}$ ; lässt man bei  $440^{\circ}$  den Druck zwischen 0.5 und 5.1 Atmosph. variiren, so sinkt die Zersetzungsgrenze von 23 auf 20 pCt.

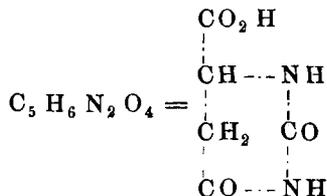
Hr. Fordos giebt zur Auffindung von Blei in Verzinnungen folgendes Verfahren an. Man bringt einen Tropfen Salpetersäure auf die gereinigte Oberfläche, erhitzt gelinde, um das Metall anzugreifen und die überschüssige Säure zu verdampfen und benetzt sodann den weissen Fleck mit einer 5procentigen Jodkaliumlösung; ist Blei in

der Verzinnung vorhanden, so nimmt der Fleck eine mehr oder weniger intensiv gelbe Farbe an.

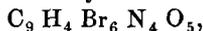
Hr. E. Grimaux studirt heute, indem er seine Untersuchungen über den Harnsäurederivaten analoge Verbindungen fortsetzt, die Einwirkung von Harnstoff auf Asparagin. Erhitzt man beide Körper auf 125°, so entsteht unter Wasser und Ammoniakabspaltung das Amid der Malylureidsäure:



Mit Salzsäure gekocht, liefert dieses Amid Salmiak und die in zugespitzten Prismen krystallisirende Malylureidsäure:



Durch Oxydation könnte aus dieser Verbindung Barbitursäure oder Alloxan entstehen; durch Salpetersäure wird dieses Resultat nicht erzielt, da die Malylureidsäure in eine Nitroverbindung übergeht, die von der Dilitursäure verschieden ist. — Von Brom wird die Malylureidsäure bei Gegenwart von Wasser bei 100° angegriffen, jedoch ist die Reaction sehr complex und Hr. Grimaux hat mehrere Körper isoliren können, welche sich von Condensationsprodukten ableiten, so einen in leichten Blättchen krystallisirenden Körper



der mit Barytwasser, neben anderen Produkten, viel Oxalsäure liefert.

Ferner eine Verbindung  $C_9 H_4 Br_4 N_4 O_5$ , welche beim Kochen mit Barytwasser ein unlösliches, sich violett färbendes Barytsalz liefert; dieses Barytsalz giebt beim Erhitzen mit Salpetersäure und nachherigem Behandeln mit Ammoniak Murexid.

Es entsteht ferner bei der Einwirkung von Brom und Wasser auf Malylureidsäure ein Körper  $C_8 H_5 Br N_4 O_4$  und endlich enthalten die Mütterlaugen eine sehr lösliche Substanz, die nach Oxydation mittelst Salpetersäure mit Ammoniak Murexid erzeugt.

Akademie, Sitzung vom 5. April.

Hr. Boussingault legt eine ausführliche Abhandlung über den Grenzgehalt des Eisens an Kohlenstoff vor, auf die ich verweisen muss.

Hr. G. Salet hat die Gegenwart der Jodsäure in der jodhaltigen Wasserstofflamme nachgewiesen. Zu diesem Zwecke umgiebt man die fragliche Flamme mit einer Spirale aus dünnem Platinrohr, durch welche man Wasser fließen lässt, so dass sie sich kalt erhält und

das durch die Verbrennung gebildete Wasser condensirt. Letzteres rinnt an der Spirale herab und wird, unten angelangt, in einem Kõlben aufgefangan.

Es ist so ein Leichtes, bedeutende Mengen synthetischen Wassers aufzusammeln und dieses enthält, wenn in der Flamme eine Jodverbindung vorhanden, Jodsäure, welche man durch alle Reagentien leicht nachweisen kann. Bei der Reaction der schwefeligen Säure auf Jodsäure hat Hr. Salet eine ganz sonderbare Erscheinung bemerkt, auf die er bald ausführlicher zurückkommen wird. Wenn man nach Einleiten einer Blase schwefeliger Säure in eine sehr verdünnte Lösung von Jodsäure die Flüssigkeit schüttelt, so entsteht eine vollkommen farblose Lösung, welche auf Stärkelösung ohne Einwirkung ist; nach einiger Zeit jedoch wird die Flüssigkeit mit einem Male in ihrer ganzen Masse blau.

Die Gegenwart von Jodsäure in der Oxydationszone der Jod enthaltenden Wasserstofflamme ist die Ursache des eigenthümlichen Spektrums, das diese Zone darbietet.

Diese äusserste Oxydation des Jodes in dem Flammenmantel kann vielleicht folgende Erklärung finden. Im Augenblicke, wo der Wasserstoff das Sauerstoffmolekül spaltet, um mit dem einen Atom Sauerstoff Wasser zu bilden, wird das andere Atom O momentan frei und kann auf benachbarte Atomsysteme einwirken und so Ozon, Salpetersäure, Wasserstoffhyperoxyd oder endlich nach den Versuchen des Hrn. Salet Schwefelsäure und Jodsäure erzeugen.

Hr. R. Engel kommt auf die Verbindung von Kreatin mit Quecksilberoxyd zurück (diese Berichte VII, S. 952) und zeigt heute, dass dieselbe beständig ist, wenn man sie zwischen 0° und 5° bereitet; ist sie ausgewaschen und annähernd getrocknet, so kann sie auf 95° erhitzt werden, ohne Reduction zu erleiden. Zu ihrer Bereitung versetzt man eine kalihaltige und abgekühlte Kreatinlösung mit einer ebenfalls abgekühlten Sublimatlösung, bis gelbes Quecksilberoxyd anfängt niederzufallen und sich nur noch langsam auflöst, wäscht sodann den Niederschlag aus, behandelt ihn mit einer geringen Menge verdünnter Essigsäure, um etwa vorhandenes Oxyd zu entfernen, wäscht von neuem, trocknet im luftverdünnten Raume und zuletzt bei 80—90°. So dargestellt, enthält das Kreatinquecksilber  $C_4 H_7 (Hg) N_3 O_2$ .

Dicyanamid und Glycocyamin liefern ebenfalls mit Quecksilberchlorid weisse Verbindungen, auf die Hr. Engel bald zurückkommen wird.

Hr. Lecoq de Boisbaudran macht eine Mittheilung über die ungleiche Wirkung verschiedener isomorpher Substanzen auf ein und dieselbe übersättigte Lösung (siehe weiter unten).

Die HHrn. L. Troost und P. Hautefeuille haben Versuche über die Löslichkeit des Wasserstoffs in manganhaltigem Gusseisen

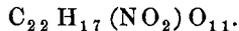
angestellt. Schmilzt man Spiegeleisen in einem kleinen Ofen aus Kalk mittelst der Sauerstoff-Wasserstoffflamme (mit überflüssigem Wasserstoff) und öffnet sodann den Ofen, so bemerkt man auf der glänzenden Oberfläche des geschmolzenen Metalls eine Flamme und sobald das geschmolzene Metall fest wird, ein wahrhaftes Spratzen. Das Spiegeleisen hält auch nach dem Erkalten eine grössere Menge Wasserstoff zurück als gewöhnliches Gusseisen, dagegen ist es frei von Kohlenoxyd.

Die HH. P. Schützenberger und A. Bourgeois haben versucht Kohlenstoff direkt mit Wasser zu verbinden, indem sie das erste Element in der Kälte und bei Gegenwart von Wasser aus seiner Verbindung mit Eisen (im Spiegeleisen) in Freiheit setzten. Man behandelt gepulvertes Spiegeleisen in der Kälte mit einer Kupfersulfatlösung, wäscht das kohlenhaltige Kupfer aus und fügt einen Ueberschuss einer salzsauren Eisenchloridlösung hinzu, welches das Kupfer in der Kälte leicht löst.

Es bleibt nach dieser Behandlung eine schwarzbraune, pulverige Masse, welche nach Auswaschen bei 100<sup>0</sup> getrocknet folgende Zahlen ergab:

Kohlenwasserstoff	64.00,
Wasser	26.1,
Asche	8.1,
Unbestimmte Bestandtheile	1.8.

Bei 250<sup>0</sup> verliert dieser Körper plötzlich Wasser ohne sich aufzublähen. Gewöhnliche Salpetersäure greift ihn in der Hitze leicht an und verwandelt ihn vollständig in eine braune, amorphe, in Salpetersäure, Alkohol, Alkalien und Wasser lösliche, dagegen in Salzlösungen unlösliche Substanz, welche 52,27 pCt. C; 3.52 pCt. H; 2.76 pCt. N enthält. Diese Zahlen führen zu der Formel



Letztere Substanz, welche die Verfasser Nitrographitoinsäure nennen, ist wahrscheinlich mit dem rothen Körper, welcher nach Eggertz beim Behandeln von Gusseisen mit Salpetersäure entsteht, identisch.

#### Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 2. April.

Hr. Lecoq de Boisbaudran hält einen Vortrag über die ungleiche Wirkung verschiedener isomorpher Substanzen auf ein und dieselbe übersättigte Substanz. Fast allgemein wird angenommen, dass übersättigte Lösungen eines Körpers nicht nur durch diesen, sondern auch durch Spuren isomorpher Substanzen zum Krystallisiren gebracht werden und dies ist im Grossen genommen auch wahr; studirt man jedoch das Phänomen genauer, so findet man, dass zwei isomorphe Körper nur über einer gewissen Concentration auf eine übersättigte

Lösung gleichwirkend sind, dagegen bei verdünnteren Flüssigkeiten einige Unterschiede darbieten. Hr. Lecoq de Boisbaudran leitet diesen Schluss aus einem sehr lehrreichen Versuch ab, der im Ganzen über ein Jahr Zeit in Anspruch nahm und dessen Gelingen manche Vorsichtsmassregeln erfordert; die Beschreibung dieses Versuches kann leider hier keinen Platz finden.

Aus diesem Versuche geht ferner hervor, dass eine Lösung gegen eine Flächengattung eines Krystalls übersättigt sein kann, während sie auf andere daneben liegende Flächen desselben Krystalls nichts absetzt; die verschiedenen Flächen eines Krystalls besitzen daher eine verschiedene Löslichkeit.

Hr. Lecoq de Boisbaudran schliesst endlich aus seinen Versuchen, dass die Zustandsveränderungen zu ihrer Vollendung einen besonderen Widerstand finden, der die Ursache ist, dass zwischen der zum Aufhören der Löslichkeit eines Krystalls oder einer Krystallfläche erforderlichen Concentration und derjenigen, bei der der Krystall oder die Fläche anfängt Stoff aufzunehmen, ein Spielraum existirt, dessen Grösse weniger beschränkt ist, als man vielleicht hätte voraussetzen können.

Hr. Friedel bemerkt hierzu, wie sehr die verschiedene Löslichkeit auf den verschiedenen Flächengattungen eines und desselben Krystalls der verschiedenen Härte der verschiedenen Flächen entspricht.

Hr. Friedel hat eine Untersuchung der Chlorsubstitutionsprodukte des Methyloxyds begonnen und legt heute die ersten Resultate der Gesellschaft vor. Am zweckmässigsten bereitet man die Produkte, indem man mittelst eines capillaren Rohrs Chlor in das Innere eines weiteren Rohres, welches von einem Methyloxydstrome durchströmt und der Sonne ausgesetzt wird, eintreten lässt und die gebildeten Produkte in gut abgekühlte Condensationsapparate leitet.

Unter den Reactionsprodukten findet sich einfach gechlortes Methyloxyd  $O \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 Cl \end{cases}$  und eine bei 4—6° siedende Substanz, die eine molekulare Verbindung von Methyloxyd und Salzsäure zu sein scheint. Wasser spaltet sie augenblicklich in Salzsäure und Methyloxyd.

Hr. Grimaux theilt im Namen des Hrn. L. Henry theoretische Betrachtungen über die Constitution der Citronensäure und ihrer Derivate mit, und spricht sodann über die Einwirkung von Harnstoff auf Aspargin (siehe oben).

Hr. Bourgoin verwandelt das Perchloräthan in Perchloräthylen  $C_2 Cl_4$ , indem er ersteres mit Anilin erhitzt; das Anilin wird in Anilinroth verwandelt und das Perchloräthylen destillirt über; es siedet bei 121° und besitzt bei 0° die Dichte 1.6595.

Hr. Schützenberger berichtet über den Kohlenstoff des Spiegelseisens und Hr. Fordos über die Nachweisung von Blei in Verzinnungen; ich habe beider Arbeiten oben schon Erwähnung gethan.