

weitere Versuche darthun. Die vom symmetrischen Dichloraceton sich ableitenden Derivate bin ich in gleicher Weise zu untersuchen beschäftigt und gedenke ich den Umwandlungsprodukten der Chloracetone und ihrer Säuren überhaupt nach verschiedenen Richtungen eine eingehende Behandlung zu widmen.

**393. Ferd. Tiemann: Bemerkung zu der Abhandlung des  
Hrn. Ladenburg: Constitution des Benzols in  
No. 15 dieser Berichte.**

(Eingegangen am 29. October.)

In der obigen Abhandlung beschreibt der Hr. Verf. S. 1211 als neu einige Nitroderivate des Diacetylulylendiamins und Toluylendiamins; derselbe hat übersehen, dass diese Körper bereits vor einigen Jahren von mir dargestellt und im Jahrgange 1870 dieser Berichte Seite 9 und 219 beschrieben worden sind.

## Correspondenzen.

**394. A. Henninger, aus Paris, 11. October 1875.**

Akademie, Sitzung vom 26. Juli.

Herr Ad. Renard hat die Einwirkung des electrolytischen Sauerstoffs auf Glycerin studirt und neben grossen Mengen Ameisensäure und Essigsäure, Glycerinsäure, ein festes und ein syrupartiges Produkt erhalten, welches letztere kohlen-saures Barium nicht angreift, dagegen mit Bariumhydrat eine in Alkohol unlösliche Verbindung eingeht, welche der Formel  $(C_3H_3O_4)_2Ba$  annähernd entsprechende Zahlen ergeben hat. Der syrupartige Körper könnte daher die Aldehydsäure  $C_3H_4O_4$  des Glycerins sein.

Das oben erwähnte feste Produkt enthält  $C_3H_5O_3$ ; es bildet eine weisse, harte, amorphe Masse, welche einen penetranten Geruch besitzt, bei  $92^\circ$  schmilzt und bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung sublimirt. Es ist in Wasser löslich, Alkohol und Aether lösen es dagegen nicht auf. Seine wässrige Lösung erwärmt sich beim Vermischen mit Natriumbisulfid, aber Herr Renard hat die gebildete Verbindung noch nicht isoliren können. Die Lösung des festen Körpers reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte unter Bildung eines Silberspiegels und giebt mit Ammoniak einen krystallisir-

baren Körper, der 36 bis 37 pCt. Stickstoff enthält. Energische Oxydationsmittel wie Salpetersäure oder Chromsäure führen ihn in Ameisensäure über, Ozon erzeugt Essigsäure und electrolytischer Sauerstoff ein Gemenge beider Säuren.

Hr. Renard betrachtet diese feste Substanz als Glycerinaldehyd, es will mir jedoch scheinen, dass diese Annahme den beobachteten Thatsachen nicht hinreichend entspricht und dass der fragliche Körper nichts anderes als nicht ganz reines Trioxymethylen  $C_3H_6O_3$  sein könnte, wofür hauptsächlich die krystallisirte, so stickstoffreiche Ammoniakverbindung spricht.

Hexamethylenamin  $C_6H_{12}N_4$  verlangt 40 pCt. Stickstoff, während Hr. Renard 36—37 pCt. gefunden hat.

Die HH. A. Girard und H. Morin veröffentlichen geologische und chemische Studien über die französischen Schwefelkiese.

In Frankreich betrug im vorigen Jahre der Verbrauch an Schwefelkies zur Schwefelsäurebereitung circa 180,000 Tonnen, von denen ungefähr  $\frac{9}{10}$  französischen Ursprungs waren. Die wichtigsten Fundorte liegen in den Départements du Rhône, du Gard und de l'Ardèche. Die Gruben des Département du Rhône liegen auf den beiden Ufern der Brevenne, aber die des rechten Ufers (Saint-Bel) sind viel bedeutender als die des linken. Sie bringen jährlich 120,000 Tonnen aus. Das Erzlager von Saint-Bel zerfällt in zwei Theile, einen nördlichen und einen südlichen; der erstere liefert Schwefelkies von 46—48 pCt. Schwefelgehalt und 10—12 pCt. Gangart aus Sand, Thon und Barytspath bestehend und enthält nur Spuren Arsenik. Der Schwefelkies der südlichen Gruben enthält 50—53 pCt. Schwefel, Spuren Arsenik und nur geringe Mengen Gangart (Sand und Thon).

Die Pyrite des Département du Gard enthalten 40—45 pCt. Schwefel, 0.1 pCt. Arsenik und führen als Gangart Kalkstein.

Die Schwefelkiese des Département de l'Ardèche sind reicher an Schwefel (45—50 pCt.), enthalten jedoch bis zu 0.3 pCt. Arsenik. Die Gangart besteht aus Thon und Flussspath.

Die HH. Dujardin-Beaumez und Audigé haben die toxischen Wirkungen der Gährungsalkohole von Aethylalkohol bis zum Amylalkohol untersucht und sind zu folgenden Resultaten gelangt.

Die toxische Wirkung dieser Alkohole steigt mit dem Molekulargewicht, mag man sie durch subcutane Einspritzung oder direct in den Magen einführen. Ein und derselbe Alkohol wirkt kräftiger, wenn man ihn subcutan anwendet. Die beobachteten Vergiftungserscheinungen sind bei den verschiedenen Alkoholen derselben Natur, wenn man von dem Grad absieht.

Eine Notiz der HH. Zoeller und Grete über die Anwendung

des xanthogensauren Kaliums als Mittel gegen Phylloxera ist schon direct in den Berichten erschienen.

Hr. G. Fleury zeigt durch directe Versuche, dass die Inversion des Rohrzuckers zu Glucose und Levulose von einer Wärmeentwicklung begleitet ist.

Hr. F. Jean hat ein Produkt englischen Ursprungs analysirt, welches seit einiger Zeit auf dem Continent, hauptsächlich in Belgien, zur Verfälschung des Guano's angewendet wird. Dasselbe besitzt die Farbe des Guano's und hinterlässt wie dieser eine weisse Asche. Es besteht in 100 Theilen aus:

Wasser . . . . .	16.80
Calciumsulfat . . . . .	63.50
Calciumphosphat (mit Spuren Eisen und Thonerde) . . . . .	22.06
Kieselsäure . . . . .	0.50
Calciumcarbonat . . . . .	1.60
Chlornatrium . . . . .	3.71
Organische Stoffe . . . . .	1.80 (Stickstoff 0.3)

In Folge einer Arbeit des Hrn. Leclerc (diesse Berichte s. VIII. p. 73) über den Keimprocess, hat Hr. P. P. Dehérain seine früheren Versuche wiederholt und deren Schlussfolgerungen vollständig bestätigt gefunden. Ich kann nicht auf die Einzelheiten der vorliegenden Abhandlung eingehen und begnüge mich die Hauptpunkte anzuführen.

1) Die keimenden Körner vermindern das Volumen der Gase mit denen sie in Berührung sind, indem sie dieselben absorbiren. Hr. Dehérain hat diesen Satz fast allgemein bestätigt gefunden, nur macht die Gerste, welche gerade zu den Versuchen des Hrn. Leclerc gedient hat eine Ausnahme.

2) Diese Gasverminderung findet in allen Fällen auf Kosten des Sauerstoffs statt, der durch ein kleineres Volumen Kohlensäure ersetzt wird.

3) In vielen Fällen nimmt auch der Stickstoff an der Gasabsorption Theil. In anderen Fällen vermehrte sich im Gegentheil das Stickstoffvolumen etwas, aber alsdann enthielten die Körner Stickstoff eingeschlossen, welcher sich während der Keimung entwickelt.

Endlich hat Hr. Dehérain die Gase der Körner in den verschiedenen Momenten der Keimung mittelst der Quecksilberluftpumpe bestimmt und so die vorstehenden Sätze, zu denen er auf anderem Wege gelangt war, direct bestätigt.

Akademie, Sitzung vom 2. August.

Hr. Durin schlägt vor, den Werth der Zuckerrüben nach der Dichte ihres Saftes zu bestimmen; er zeigt, dass im Allgemeinen der

Salzgehalt ziemlich constant ist und nur bei schlechten Rüben, bei welchen der Saft eine geringere Dichte als 1.040 besitzt, die Bestimmung beeinflusst und dadurch unsicher macht. Die fremden organischen Stoffe, Gummi, Albuminkörper etc. sind allerdings grossen Schwankungen unterworfen, aber ihre Menge ist klein und sie können nur einen beschränkten Einfluss auf die Resultate ausüben. Hr. Durin hat nun die Coëfficienten berechnet, mit denen man die Dichte, oder vielmehr den Ueberschuss der Dichte über 1.000 multipliciren muss, um den Zuckergehalt des Saftes zu finden.

		Coëfficient
Für Säfte unter	1.040 (unter 4°)	1.74
- - von	1.040—1.045 (4° —4.5°)	1.99
- - -	1.045—1.050 (4.5°—5°)	2.03
- - -	1.050—1.055 (5° —5.5°)	2.06
- - -	1.055—1.060 (5.5°—6°)	2.08
- - -	1.060—1.070 (6° —7°)	2.15.

Er zeigt, dass die mit Hülfe dieser Coëfficienten berechneten Zahlen mit den durch directe Analyse erzielten Resultaten hinreichend übereinstimmen.

Hr. J. Béchamp hat die Microzyma, die Molekularkörnchen der Gewebe und Zellen, welche er als Träger der physiologischen und ursprünglichen Thätigkeit derselben betrachtet, in den verschiedenen Organen der Thiere und bei verschiedenem Alter desselben Thieres untersucht. Seine Versuche, wo wir die morphologisch so ähnlichen Gebilde ganz verschiedene Wirkungen ausüben sehen, wo sie bald den Stärkekleister nur verflüssigen und zur Gährung bringen, bald zuvor in Glucose verwandeln, bald den Rohrzucker direct vergähren, bald zuvor invertiren, bald ohne irgend welchen Einfluss auf Stärkekleister oder Zucker sind, je nachdem die Microzyma aus der Leber, aus dem Pancreas, aus dem Muskel, aus den Speicheldrüsen, aus dem Gehirne oder aus einem Organ eines Fötus oder eines vollkommen entwickelten Wesens abstammen, sind sehr interessant, können jedoch leider nicht kurz zusammengefasst werden.

Hr. D. Freire schlägt vor, zur Titration des in einer Flüssigkeit gelösten Sauerstoffs die Oxydation des Pyrogallols in ammoniakalischer Lösung zu benutzen und sodann so lange Zinnchlorürlösung hinzuzusetzen, bis die Flüssigkeit, welche eine braune Farbe angenommen hatte, wieder entfärbt ist. Die Zinnchlorürlösung titrirt er mit einer bekannten Menge Pyrogallol, welches er bei Gegenwart von Ammoniak durch den Sauerstoff der Luft vollständig oxydirt hat. Man weiss nämlich, nach den Versuchen von Döbereiner, dass 1 Grm. Pyrogallol 0.38 Grm. oder 260 CC. Sauerstoff zu absorbiren vermag.

Durch eine Reihe interessanter Versuche, deren ich in früheren Correspondenzen Erwähnung gethan, hat Hr. Ch. Friedel bewie-

sen, dass die Verbindung von Methoxyd und Salzsäure,  $C_2H_6O \cdot HCl$ , welche in die Klasse sogen. molekularen Verbindungen gehört, theilweise unzersetzt flüchtig ist. Nun war bis jetzt fast allgemein angenommen worden, dass das vorzügliche Kennzeichen dieser Körper gerade in ihrer Nichtflüchtigkeit liegt, obgleich Hr. A. Naumann schon vor Jahren sich bemüht hat, aus den Grundzügen der mechanischen Wärmetheorie zu beweisen, dass Molekularverbindungen unzersetzt in den Gaszustand übergehen können (siehe diese Berichte II, p. 345).

In Wirklichkeit kann daher keine Grenze zwischen den eigentlichen Atomverbindungen und den sogen. Molekularverbindungen gezogen werden und die einen wie die andern müssen auf dasselbe Verbindungsgesetz zurückgeführt werden können. Es würde wenig logisch erscheinen, die ersten einer den Atomen innewohnenden Ursache und die zweiten einer verschiedenen den Molekülen anhaftenden Ursache zuschreiben zu wollen.

Die kleinen Theilchen, deren Existenz die atomistische Hypothese annimmt, müssen als Form oder Bewegung die Kräfte in sich besitzen, welche die Verbindungen zwischen Atomen gleicher oder verschiedener Natur und zwischen Molekülen bedingen.

Hierin liegt für die Chemiker, welche der Theorie der absoluten und unveränderlichen Atomicität eines jeden Elementes huldigen, eine unüberwindliche Schwierigkeit, während, unter Annahme einer je nach der Temperatur und der Natur der in Gegenwart gebrachten Atome veränderlichen Atomicität, es ganz natürlich erscheint, die Existenz der sogen. Molekularverbindungen der höheren oder ergänzenden Atomicität, wenn man sich so ausdrücken kann, eines der Atome zuzuschreiben.

In dem vorliegenden Falle der Verbindung des Methoxydes mit Salzsäure kann man den Sauerstoff vierwerthig machen; diese Annahme wird auch eine Stütze in der Existenz der Quadrantoxyde von Rore finden. Der dem Sauerstoff nahestehende Schwefel ist ja auch vieratomig in den von Cahours entdeckten Sulfinverbindungen. Endlich gewinnt die Annahme des Hrn. Friedel an Wahrscheinlichkeit durch die Thatsache, dass Methylchlorür und Salzsäure durchaus keine Verbindung eingehen.

Wollte man die Hypothese der ergänzenden Atomicitäten vollkommen durchführen und damit die Bindung des Krystallwassers und und der Salze untereinander erklären, so würde man natürlich bei dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft viel zu weit gehen, in den einfachen Fällen wird man sie jedoch mit Frucht zu Hilfe ziehen. Man könnte dem entgegenstellen, dass die atomistische Theorie an Schärfe verliert, wenn man nicht für jedes Element eine wie das Atomgewicht unveränderliche Atomicität annimmt, aber wie Hr. Friedel

mit Recht bemerkt, eine Theorie verliert mehr, wenn sie eine beträchtliche Anzahl Thatsachen unerklärt lässt, als wenn sie sich den Thatsachen anschmiegt und dieselben auf dasselbe Princip zurückführt. Das Princip ist hier die Sättigungscapacität der Atome, veränderlich zwischen engeren oder weiteren, aber dennoch hinreichend beschränkten Grenzen, sodass eine geringe Zahl einfacher Verbindungen gleichsam als Typen genommen die unendliche Anzahl der bekannten Verbindungen zu umfassen vermögen.

Hr. Gautier beschreibt ein Verfahren zur vollständigen Trennung und zur Bestimmung des Arseniks in thierischen Stoffen. Er verfährt folgendermassen: 100 Grm. des fraglichen Stoffes werden in einer Schale mit 30 Grm. Salpetersäure übergossen und gelinde erwärmt bis die zu Anfang verflüssigte Masse anfängt schleimig zu werden und sich an den Wänden anzusetzen; man entfernt alsdann die Schale vom Feuer, denn sonst würde eine äusserst heftige Reaction und theilweise Verflüchtigung des Arseniks stattfinden. Man fügt nun 6 Grm. Schwefelsäure hinzu, erhitzt bis die braunschwarze Masse anfängt sich an den Boden anzusetzen und lässt endlich tropfenweise 15 Grm. Salpetersäure in die heisse Masse fliessen. Die Reaction ist ziemlich heftig, nach kurzer Zeit ist alle Salpetersäure verdampft und man erhält als Rückstand eine kohlige Masse, welche sich leicht pulverisiren lässt und an heisses Wasser Arsenik abgiebt. Herr Gautier hat sich durch quantitative Versuche vergewissert, dass bei Befolgung dieser sehr rasch ausführbaren Methode kein Verlust an Arsenik stattfindet, dass selbst die Gegenwart grosser Mengen Chlorverbindungen ohne merklichen Einfluss ist.

#### Akademie, Sitzung vom 9. August.

Hr. Thenard berichtet über einen blauen Stoff, der in einem Thone an der Stelle eines schon seit einem Jahrhundert verschwundenen Hammerwerks aufgefunden wurde. Der blaue Stoff, dessen Farbe sich dem Ultramarinblau nähert, ist sehr unbeständig und wird olivengrün bei  $120^{\circ}$ , gelb unter dem Einflusse von Kali, während Ammoniak, Essigsäure und selbst Chlorwasser ihn kaum verändern. Verdünnte Salzsäure löst ihn unter Entfärbung.

Nach einer vorläufigen, mit nicht ganz reiner Substanz ausgeführten Analyse enthält der blaue Körper viel Eisenoxydul, dagegen weder Eisenoxyd noch Kalk; Thonerde und eine organische stickstoffhaltige Substanz finden sich in beträchtlicher Menge, Kieselsäure nur in geringer Menge.

Nach Versuchen der HH. Troost und P. Hautefeuille lösen sich Eisen das 14 pCt. Silicium enthält und Mangan mit 30 pCt. noch ziemlich rasch in Quecksilberchlorid; nicht nur das Metall wird in

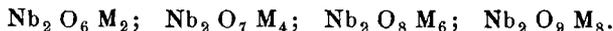
Chlorverbindung verwandelt, sondern auch gleichzeitig das Silicium zu Kieselsäurehydrat oxydirt. Siliciumeisen entwickelt in dieser Reaction eine mit dem Siliciumgehalte steigende Wärmemenge, während umgekehrt bei dem Siliciummangan die freiwerdende Wärmemenge wächst; folgende Zahlen, welche sich auf 1 Grm. Substanz beziehen, zeigen diese Verschiedenheit deutlich.

	Si	C	Entwickelte Wärme	Nach dem Gehalt von den Elementen ausberechnete Wärme
Siliciumeisen	3.5 pCt.	0.6 pCt.	970 Cal.	970 Cal.
	7.0	0.4	1050 -	1125 -
	12.0	0.4	1185 -	1295 -
	14.0	0.4	1270 -	1426 -
Siliciummangan	8	1.0	1330 -	2160 -
	12	1.0	1250 -	2280 -

Aus diesen Zahlen lässt sich unter Berücksichtigung der Wärmemengen, welche Eisen (827 Cal.), Mangan (1910 Cal.) und Silicium (5140 Cal.) beim Auflösen in Quecksilberchlorid entwickeln, folgern, dass die Vereinigung des Eisens mit Silicium fast ohne Wärmeentwicklung vor sich geht, während die Verbindung des Mangans mit Silicium eine beträchtliche Wärmemenge frei macht.

Hr. A. Joly hat die Niobate und Tantalate des Magnesiums, Calciums, Eisens, Mangans und Yttriums durch Zusammenschmelzen reiner Niobsäure und Tantalsäure mit dem Chloride des entsprechenden Metalls dargestellt; in einigen Fällen wurde das Chlorid durch ein Gemenge von Fluorid und Chlorkalium ersetzt. Unter keiner Bedingung konnte die Bildung von Chlorniobaten oder Fluorniobaten beobachtet werden.

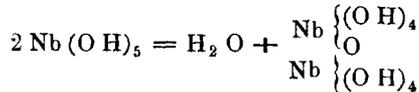
Die erhaltenen Salze, welche alle krystallisirt sind, einige selbst schöne Krystalle bilden, lassen sich auf folgende 4 Typen zurückführen:



Hr. Joly folgert hieraus, dass die Niobsäure und Tantalsäure vierbasisch <sup>1)</sup> sein können, also der Phosphorsäure, Arsensäure, Vanadsäure etc. nicht an die Seite gesetzt werden dürfen. Es scheint mir jedoch, dass die Existenz der Salze  $\text{Nb}_2 \text{O}_9 \text{M}_8$  durchaus nicht dazu nöthigt, die Gruppe der fünfatomigen Elemente zu zergliedern und dadurch die so sehr augenscheinlichen Analogien zwischen Niob-Vanad-Phosphorverbindungen etc. zu verkennen. Die Salze  $\text{Nb}_2 \text{O}_9 \text{M}_8$

<sup>1)</sup> Nach der alten Schreibweise  $\text{Nb}_2 \text{O}_5, 4\text{MO}$ , welche Formel ich nach den heute angenommenen Atomgewichten in  $\text{Nb}_2 \text{O}_9 \text{M}_8$  umgewandelt habe; die Säure wäre demnach achtbasisch.

leiten sich einfach von dem ersten Anhydride der Orthoniobsäure Nb (OH)<sub>5</sub> ab.

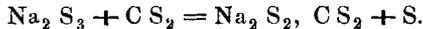


Uebrigens kennen wir schon ein Salz, welches einem ähnlichen Anhydrid der Orthoarsensäure As (OH)<sub>5</sub> entspricht, es ist dies ein von Hrn. Häffely beschriebenes Doppelsalz von Natrium und Zinn As<sub>4</sub> O<sub>18</sub> Sn<sup>IV</sup> Na<sub>12</sub>.

Hr. Lorin giebt weitere Details über die Einwirkung entwässerter Oxalsäure auf mehratomige Alkohole und beschreibt ein daraus abgeleitetes Verfahren zur Bereitung krystallisirbarer Ameisensäure. Er erhitzt Erythrit unter den bekannten Bedingungen wiederholt mit entwässerter Oxalsäure und erhält so zuletzt Destillate, welche 96—98% Ameisensäure enthalten. Durch Fractioniren dieser Säure lässt sich leicht krystallisirbare Ameisensäure abscheiden, welche zuerst übergeht.

Hr. A. Gélis hat beobachtet, dass sich das Natriumbisulfid Na<sub>2</sub> S<sub>2</sub> direct und unter starker Wärmeentwicklung mit Schwefelkohlenstoff verbindet; das gebildete Salz Na<sub>2</sub> S<sub>2</sub>, C S<sub>2</sub> gehört einer neuen Reihe von Sulfocarbonaten an. Es ist in Wasser und Alkohol vollkommen löslich und giebt an Schwefelkohlenstoff keinen Schwefel ab; gewöhnliches Sulfocarbonat Na<sub>2</sub> S C S<sub>2</sub> ist bekanntlich in Alkohol schwer löslich. Man kann es auch bereiten durch directes Auflösen von Schwefel in dem Sulfocarbonate Na<sub>2</sub> S, C S<sub>2</sub>, welches genau 1 Atom des Metalloids aufnimmt.

Lässt man Schwefelkohlenstoff auf höhere Sulfide, Natriumtrisulfid, Natriumpentasulfid einwirken, so entsteht der oben beschriebene Salz und der überschüssige Schwefel wird in Freiheit gesetzt



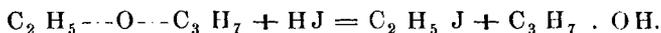
Hr. A. Gautier beschreibt eine Reihe Vorsichtsmaassregeln welche zur Erzielung eines regelmässigen Ganges des Marsh'schen Apparates zu beobachten sind und zeigt, dass es gelingt binnen 2½—3 Stunden die Totalität des Arsens auszutreiben (natürlich bei Gegenwart geringer Mengen z. B. 5 Milligramm), den Arsenwasserstoff durch ein 20—25 Ctm. langes 2 Millimeter weites und zur Rothgluth erhitztes Glasrohr zu zerstören und den gebildeten Arsenikspiegel direct zu wägen. Zur Beschleunigung der Gasentwicklung kann man 2—5 Tropfen einer verdünnter Platinchloridlösung in den Apparat bringen; Kupfersulfat darf zu demselben Zweck nicht angewandt werden, denn in diesem Falle ist es unmöglich alles Arsenik zu verflüchtigen und man hat Verluste die sich auf ¼—½ der Totalmenge belaufen.

Akademie, Sitzung vom 16. August.

Hr. R. D. Silva beschreibt eine Reihe Versuche über die Einwirkung der gasförmigen Jodwasserstoffsäure auf die einfachen und gemischten Aether bei niederer Temperatur ( $0^{\circ}$ — $4^{\circ}$ ) und leitet daraus folgende Gesetze ab, welche von grosser Wichtigkeit sind.

Die einfachen Aether werden in Jodid und Alkohol zerlegt.  
 $C_2 H_5 - O - C_2 H_5 + HJ = C_2 H_5 J + C_2 H_5 OH$ . Bei den niederen Gliedern der Reihe geht die Reaction sehr leicht von statten, bei den höheren ist sie langsamer und man muss die Einwirkung des Jodwasserstoffs mehrmals wiederholen, um sie zu vollenden.

Die gemischten Aether zerlegen sich ebenfalls in Alkohol und Jodid, das kohlenstoffärmere Radical scheidet sich als Jodid aus, während das kohlenstoffreichere Radical sich mit dem Hydroxyl verbindet.



Wenn das eine Radical des gewünschten Aethers die Methylgruppe ist, so verläuft die Reaction äusserst rasch und ist bemerkenswerth glatt.

Herr E. Grimaux hat die Einwirkung des Broms bei Gegenwart von Wasser auf Malylurëidsäure weiter studirt und die früher für die beiden ersten Derivate aufgestellten Formeln etwas abgeändert (siehe Berichte VIII, p. 545).

Hexabromlactomalaryl  $C_9 H_6 Br_6 N_4 O_6$  (die früher gegebene Formel enthielt  $H_2 O$  weniger). Alkalien verwandelt es, selbst in der Kälte, rasch in Bromoform, Oxalat und Bromid. Wenn man es lange mit Bromwasserstoff auf  $100^{\circ}$  erhitzt, so verliert es Wasser und Brom und verwandelt sich in der zweiten schon früher beschriebenen Bromverbindung.  $(C_9 H_2 Br_4 N_4 O_4)_2 + H_2 O$ . (Die früher gegebene Formel enthielt  $\frac{1}{2} H_2 O$  mehr) Bei  $100^{\circ}$  fixirt der letztere Körper wieder Brom und Wasser und regenerirt  $C_9 H_6 Br_6 N_4 O_4$ . Mit siedendem Ammoniak liefert er eine gelbe, amorphe Substanz, welche durch Salpetersäure in einen krystallisirten, der Dialursäure nahe stehenden, jedoch löslicheren Körper übergeht; Ammoniak verwandelt den letzteren in Murexid.

Die früher angeführte Verbindung  $C_8 H_5 Br N_4 O_4$  geht bei weiterem Erhitzen mit Brom und Wasser in einen schön krystallisirten Körper  $C_4 H_4 Br_2 N_2 O_3$  über, den man leichter durch directes Erhitzen der Malylurëidsäure mit trockenem Brom auf  $100^{\circ}$  darstellen kann. Diese neue Substanz, welche Hr. Grimaux Hydrodibromomalonylharnstoff nennt, weil sie 2 Atome Wasserstoff mehr als der Dibromomalonylharnstoff enthält, krystallisirt in prächtigen, rhombischen, abgeplatteten Prismen, welche beim ersten Anblick sechsseitige Tafeln darstellen.

Die Krystalle lösen sich in ungefähr 5 Theilen kalten Wassers, leicht in Alkohol und Aether. Mit wenig Ammoniak gelinde erwärmt erzeugen sie eine schöne, purpurfarbene Lösung, die Murexid enthält.

Endlich bildet sich bei der Einwirkung von trockenem Brom auf Malyurëidsäure, neben dem neuen Harnstoffe, eine amorphe Substanz  $C_9 H_6 Br_2 N_4 O_5$ , welche durch Wasser und Brom in Hexabrom-lactomaluryl verwandelt wird.

Die HH. V. de Luynes und Ch. Feil machen eine Mittheilung über das gehärtete Glas.

Hr. A. Mermet beschreibt einen Doppelsalz von Kalium- und Nickelsulfocarbonat, welches löslich ist und durch langsames Abdampfen der Lösung in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden kann.

Versetzt man nach Hrn. Mermet eine ammoniakalische Nickel-oxydullösung mit einer hinreichenden Menge Wasser, damit sie farblos erscheint, und fügt sodann ein lösliches Sulfocarbonat hinzu, so erscheint eine charakteristische violette Färbung.

Schwefelkalium giebt unter denselben Bedingungen eine braune oder schwarze und Kaliumpolysulfid eine gelbe Färbung.

Die Reaction kann zur Auffindung sehr geringer Quantitäten von Sulfocarbonaten dienen.

#### Akademie, Sitzung vom 23. August.

Die HH. B. Delachanal und A. Mernet beschreiben eine dem Cassiuspurpur ähnliche Platinverbindung, welche man durch Vermischen einer Platinchloridlösung mit Zinnchlorür, Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser und Erhitzen zum Sieden erhält. Man kann einen ähnlichen braunen Körper durch Einwirkung von Zinn auf Platinchlorid bereiten; es bildet sich ein Niederschlag, der sehr zunimmt, wenn man nach Verdünnen die Lösung kochen lässt. Die Zusammensetzung dieses Produktes ist ebensowenig constant, wie diejenige des Cassiuspurpurs; es wurde gefunden:

Platin . . . . .	11.5—17.2,
Zinn . . . . .	60.0—55.5,
Sauerstoff . . . . .	28.5—27.3.

Hr. Gautier hat vor einiger Zeit gezeigt, (Diese Berichte VIII, p. 700) dass Blutplasma, welches 4pCt. NaCl enthält, durch Einleiten von Kohlensäure sich nicht coagulirt, und dass folglich die Theorie der HH. E. Mathieu und V. Urbain, wonach die Blutcoagulation durch die Vereinigung des Fibrins mit Kohlensäure bewirkt werden soll, nicht sehr wahrscheinlich ist. Die beiden letzten Chemiker versuchen nun das Ausbleiben der Coagulation des mit Chlornatrium versetzten Plasmas auf die geringe Löslichkeit der Kohlensäure in

Kochsalzlösungen zurückzuführen, und bemerken ferner, dass die von Gautier bei seinen Versuchen innegehaltene niedere Temperatur (8—10°) auch einen verzögernden Einfluss ausüben. Zur Stütze ihrer Ansicht theilen sie mit, dass Kalkwasser, welches man mit  $\frac{3}{4}$  seines Volumens einer gesättigten Kochsalzlösung vermischt hat, durch Kohlensäure nicht mehr gefällt wird und dass bei Wasserzusatz eine Trübung erscheint; stellt man denselben Versuch bei 0°, anstatt bei gewöhnlicher Temperatur an, so genügt schon  $\frac{1}{4}$  Vol. Kochsalzlösung damit das Kalkwasser seine Fällbarkeit durch Kohlensäure verliert.

#### Akademie, Sitzung vom 30. August.

Bezugnehmend auf die oben erwähnte Arbeit des Hrn. Dehérain über die Occlusion der Gase bei dem Keimungsprocesse, kommt Hr. Leclerc auf die Keimung der Gerste zurück und hält die Richtigkeit seiner früher veröffentlichten Thatsachen aufrecht.

Hr. J. J. Coquillion hat bei der Electrolyse der Anilinsalze am positiven Pole die Bildung von Anilinschwarz beobachtet. Die Eigenschaften des erhaltenen schwarzen Körpers variiren etwas mit der Natur des angewendeten Salzes. Anilinacetat liefert eine schwarze, schmierige Masse, welche sich theilweise in der Flüssigkeit auflöst; Anilintartrat giebt keine Färbung am positiven Pole.

Die Akademie-Sitzung vom 6. September bot nichts Chemisches dar.

#### Akademie, Sitzung vom 13. September.

Hr. S. Cloëz hat das Fett der Körner des Tong-Yeau oder Oelbaum aus China (*Eloeococca vernica*) untersucht. Durch die Presse kann man ungefähr 35 pCt. eines Oeles gewinnen, welches bei 15° die Dichte 0,9362 besitzt und an der Luft sehr rasch eintrocknet. Aether entzieht den zerkleinerten Körnern 41 pCt. Oel, das ganz dieselben Eigenschaften, wie das durch Pressen erhaltene besitzt. Ersetzt man aber den Aether durch Schwefelkohlenstoff, so erhält man nach Verdampfen des Lösungsmittels einen Fettkörper, der nach kurzem zu einer warzenförmigen Masse erstarrt. Der feste Körper schmilzt bei 34° und besitzt genau dieselbe Elementarzusammensetzung wie das Oel.

Die Umwandlung des flüssigen in den festen Körper kann durch Erhitzen, selbst auf 200° nicht bewirkt werden, dagegen wird das Oel bei Abschluss der Luft, an dem Lichte ziemlich rasch fest und zwar sind es die brechbarsten Lichtstrahlen, welche die energischste Wirkung ausüben.

Durch Verseifen des Oeles bei Luftabschluss mit alkoholischem Kali, erhält man eine krystallisirbare Seife, woraus Phosphorsäure eine gegen 44° schmelzende, in rhombischen Blättchen krystallisirbare Fett-

säure abscheidet. Die Krystalle verharzen sich rasch an der Luft, was ihr Studium sehr erschwert.

Hr. C. Husson beschreibt eine Reihe Reactionen des Hämoglobins, welche man direct unter dem Mikroskope ausführen kann; er hat ausführlich die Einwirkung von Jod, Bromkalium und Essigsäure, Borax und Essigsäure, Natrium- und Ammoniumsulfhydrat, Cyankalium, Cyanquecksilber, gelben Blutlaugensalz und mehrerer Säuren studirt. Was die Einzelheiten anbelangt, so muss ich auf die Abhandlung selbst verweisen.

#### Akademie, Sitzung vom 20. September.

Die Zahl der Elemente hat sich um eins vermehrt; Hr. Lecoq de Boisbaudran hat nämlich in einer Blende von Pierresitte (Pyrenäen) in sehr geringer Menge ein neues, dem Zink sehr nahe stehendes Metall entdeckt, dem er den Namen Gallium gegeben hat. Das Studium des neuen Metalles ist natürlich noch sehr unvollständig, denn bis jetzt standen nur einige Centigramme dem Hrn. Lecoq de Boisbaudran zur Verfügung, doch scheinen folgende Reactionen festgestellt zu sein.

Chloridlösung durch Bariumcarbonat fällbar, Oxyd in Ammoniak und Ammoniumcarbonat löslich; Sulfid in verdünnten Mineralsäuren löslich, dagegen unlöslich in Essigsäure und Schwefelammonium. Sulfid scheint weiss zu sein. Durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium wird es vor dem Zink ausgefällt, sodass bei fractionirter Fällung eines Gemisches von Zink und Gallium, die ersten Niederschläge alles Gallium enthalten.

Das Gallium scheint grosse Neigung zu besitzen, basische Salze zu bilden; beim Erhitzen seines Chlorids geht es in ein unlösliches Oxychlorid über. Durch Zink wird das Gallium langsam ausgefällt, und wie es scheint, als Oxyd oder basisches Salz. Das Gallium giebt ein Spectrum, welches zwei charakteristische, violette Linien enthält, die eine von ungefähr 417 und die brechbarere von ungefähr 404 Wellenlänge.

Das Gallium zeigt dieses Spectrum in der Flamme des Gases, jedoch nur schwach und vorübergehend, dagegen giebt der zwischen einer Platinelectrode und der Oberfläche einer Galliumchloridlösung überspringende Inductionsfunken ein sehr schönes Spectrum.

Das Gallium ist das erste mit Hülfe der Funkenspectren entdeckte Metall und es ist sehr wahrscheinlich, dass dieselbe Methode die bis jetzt nicht, wie sie es verdient, in dem chemischen Laboratorien Eingang gefunden hat, noch weitere Frucht bringen wird. Hr. Lecoq de Boisbaudran hat Jahre darauf verwendet die Funkenspectren zu studiren und zu zeichnen und er hat sich ein grosses Verdienst er-

worben, indem er seine, mit vieler Mühe und Geduld gesammelten Resultate in einem Werk<sup>1)</sup> vereinigte, welches wegen der Genauigkeit der Beobachtungen und der Treue und schönen Ausführung der Zeichnungen, sehr lobenswerther Erwähnung würdig ist.

Akademie, Sitzung vom 27. September.

Hr. G. Le Bon theilt der Akademie mit, dass es ihm gelungen ist, defibrinirtes Blut bei niedriger Temperatur einzudampfen, ohne ihm seine Löslichkeit zu entziehen.

Hr. Meusel schreibt die Gegenwart von salpetriger Säure, in Wässern, welche Nitrate enthalten, einer Reduction der letzteren durch Bacterien zu; nach seinen Beobachtungen kann die Bildung der salpetrigen Säure durch Zusatz von Phenol, Salicylsäure etc. zu dem Wasser verhindert werden.

Die HH. Champion und Pellet stellen folgende Sätze, die Stickstoffmenge der Zuckerrüben betreffend auf.

1) Bei demselben Boden und derselben Stickstoffmenge in dem Dünger, sind die Rüben um so reicher an Stickstoff, je mehr sie Zucker enthalten.

2) Bei demselben Zuckergehalt, sind die Rüben um so reicher an Stickstoff, je stickstoffhaltiger der Dünger war.

3) Der Ammoniakgehalt der Zuckerrübe nimmt ab, wenn der Zuckergehalt steigt.

### 395. H. Schiff, aus Florenz, 4. October 1875.

O. Silvestri (Gazz. chim.) hat eine metallisch aussehende und fast silberglänzende Substanz analysirt, welche öfters die frische Aetnalava in dünner Schicht bekleidet und welche Substanz bereits 1869 von Sartorius von Waltershausen beobachtet worden war. Sie enthält ein Stickstoffeisen  $\text{Fe}^5\text{N}^2$  (gefunden 90.86 Eisen und 9.14 Stickstoff) und sie kann künstlich erzeugt werden, wenn man Lava zuerst in Salzsäuregas und dann in Ammoniak, oder auch in Salmiakdampf glüht. Das natürliche Stickstoffeisen hat die Eigenschaften der früher von verschiedenen Chemikern künstlich erhaltenen Verbindung. Das specifische Gewicht 3.147 scheint sehr niedrig und bei der geringen Menge verfügbarer Substanz ist anzunehmen, dass dasselbe wegen anhängender Lava zu niedrig gefunden wurde. Mit

<sup>1)</sup> Spectres lumineux, spectres prismatiques et en longueurs d'ondes par M. Lecoq de Boisbaudran. — Paris 1874.