

301. A. Henninger, aus Paris 12. Juli 1876.

Akademie, Sitzung vom 26. Juni.

Bei dem Verbrennen des Varec's gehen beträchtliche Mengen Alkali und Jod verloren, und Hr. L. Herland schlägt daher vor, die frische Pflanze in der Kälte mit 5procentiger Kalkmilch auszulaugen. Nach $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde ist die Pflanze erschöpft. Wird die Operation in der Art geleitet, dass der Varec bei seinem Durchgange durch die Auslauecisternen nach und nach verdünnere Laugen antrifft, so erhält man Flüssigkeiten von 4^o,5 Baumé, welche direkt eingedampft werden können. Der Rückstand wird schwach gegläht; er enthält 45—50 pCt. Kalisalze und 2.5—3 pCt., manchmal sogar 5—6 pCt. Jodide, während die gewöhnliche Varecasche nur 15 pCt. Kalisalze und 1 pCt. Jodide führt.

Hr. Reboul beschreibt einige weitere Derivate der normalen Pyroweinsäure.

Zinksalz $C_5H_6O_4Zn$. Wasserfreie, feine Nadeln; wenig löslich.

Kupfersalz $C_5H_6O_4 \cdot Cu + \frac{1}{2}H_2O$. Aus mikroskopischen Nadeln bestehende Warzen von sehr schön grüner Farbe.

Bleisalz $C_5H_6O_4 \cdot Pb + H_2O$. Weisses, krystallinisches Pulver.

Silbersalz $C_5H_6O_4 \cdot Ag$. Feine, verfilzte Nadeln, welche sich bald am Lichte schwärzen.

Neutrales Natriumsalz $C_5H_6O_4 \cdot Na_2$ (bei 150^o). Sehr lösliche, schlecht ausgebildete Tafeln, die über Schwefelsäure verwittern.

Saures Natriumsalz $C_5H_7O_4 \cdot Na + 2H_2O$ (bei 150^o). Lange, an der Luft verwitternde Prismen.

Aethyläther $C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$. Farblose, bei 236^o.5—237^o (corrigirt) siedende Flüssigkeit, Dichte bei 21^o = 1.025.

Chlorid $C_5H_6O_2 \cdot Cl_2$. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit, welche unter theilweiser Zersetzung bei 216—218^o (corrigirt) siedet. Wasser zersetzt das Chlorid langsam in der Kälte.

Die HH. Portes und Ruysen beschreiben ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der Ameisensäure; sie erhitzen im Wasserbade eine Mischung von 5 Grm. Natriumacetat, 25^{cc} einer Lösung, die 10 pCt. der zu untersuchenden Flüssigkeit enthält und 200^{cc} einer 4.5procentigen Lösung von Quecksilberchlorid. Nach 1—1 $\frac{1}{2}$ Stunden ist die Ameisensäure vollständig oxydirt; man verdünnt alsdann auf 500^{cc}, filtrirt vom Calomel ab und titirt in der Flüssigkeit das noch vorhandene Quecksilberchlorid mit Jodkaliumlösung. Die gefundenen Resultate sind constant um $\frac{1}{4}$ zu niedrig.

Hr. Hartsen hat in dem *Cypressus pyramidalis* zwei Stoffe, einen amorphen und einen krystallisirten, aufgefunden. Die amorphe Substanz existirt besonders in den Blättern; sie bildet ein gelbliches

Pulver, welches in Wasser, Essigsäure und Aether unlöslich ist, dagegen von Alkohol gelöst wird.

Die krystallisirte Substanz findet sich in grösster Menge in den fast reifen Früchten vor: sie stellt schwach smaragdgrüne Prismen dar, unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Alkohol und Aether.

Akademie, Sitzung vom 3. Juli.

Die HH. Pasteur und Joubert haben die Versuche von Musculus über das Harnferment (siehe diese Berichte IX, 357) wiederholt und dieselben bestätigt. Sie fügen jedoch hinzu, dass das lösliche Ferment in gährendem Harn nie allein auftritt, sondern immer von dem früher von Hrn. Pasteur beschriebenen geformten Harnferment begleitet ist. Sie machen daher die Hypothese, dass die Funktion des geformten Fermentes darin besteht, das lösliche Ferment auszuschleiden, in ähnlicher Weise wie die Bierhefe das lösliche Inversionsferment secernirt.

Die HH. Christofle und H. Bouilhet legen der Akademie Muster des Nickelergzes von Neu-Caledonien und daraus bereiteten Nickels und Legirungen vor. Das Erz besteht aus einem Nickel-Magnesium-Hydrosilicat und enthält im Mittel:

Wasser	22
Kieselsäure . . .	38
Eisenoxyd	7
Nickeloxydul . . .	18
Magnesia	15
	100

Das daraus abgeschiedene Nickel ist sehr rein.

Hr. A. Ditte beschreibt Verbindungen der selenigen Säure mit Wasserstoffsäuren. Trockenem Salzsäuregas wird von seleniger Säure unter Wärmeentwicklung absorbirt, und es bildet sich eine bernsteingelbe Flüssigkeit von der Formel $\text{Se O}_2, 2\text{HCl}$. Durch die Wärme wird diese Verbindung zersetzt; ihre Dissociationsspannung wächst rasch mit der Temperatur, und beträgt bei 106° ungefähr 760^{mm} . Bei niedriger Temperatur vermag sie eine weitere Menge Chlorwasserstoff zu absorbiren, indem sie sich in einen festen, krystallisirten Körper $\text{Se O}_2, 4\text{HCl}$ verwandelt. Derselbe ist wenig beständig und besitzt bei niedriger Temperatur schon beträchtliche Dissociationsspannung, 60^{mm} bei -20° , 219^{mm} bei 0° , 418^{mm} bei $+12^\circ$, 760^{mm} bei ungefähr 25° etc. Es löst sich in einer kleinen Wassermenge ohne Gasentwicklung auf.

Bromwasserstoff wird mit grosser Heftigkeit von seleniger Säure absorbirt unter Bildung eines festen, in stahlgrauen Nadeln krystallisirenden Körpers. Derselbe enthält $\text{Se O}_2, 4\text{HBr}$; er ist bedeutend beständiger als das entsprechende Chlorhydrat, denn unter $+55^\circ$ be-

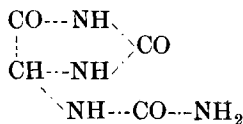
sitzt er keine merkliche Spannung; bei höherer Temperatur liefert er Brom, Selen und Wasser.

Die HH. L. Naudin und F. de Montholon haben die Zersetzung der unlösliche Carbonate des Bariums, Strontiums, Calciums, Lithiums, Magnesiums und Zinks durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser studirt. Die Umwandlung dieser Carbonate in Sulfide ist vollständig, wenn eine genügende Menge Wasser zugegen ist und der Versuch hinreichend lange andauert. Bei dem Bariumcarbonat zum Beispiel genügen 100 Th. Wasser auf 1 Th. Salz, und 30 Stunden Stromdauer um alles Bariumcarbonat zu zersetzen. Wird eine geringere Menge Wasser angewandt, so tritt eine Zersetzungsgrenze ein, welche trotz weiteren Durchleitens von Schwefelwasserstoff nicht überschritten werden kann. Bei dem Bariumcarbonat liegt die Grenze bei 15.3 pCt., wenn das Verhältniss von Salz zu Wasser = $\frac{1}{10}$ ist, und bei 51.2 pCt., wenn das Verhältniss auf $\frac{1}{50}$ sinkt.

Hr. O. Damoiseau beschreibt eine Methode, um Chlor und Brom durch Substitution in gewisse organische Körper einzuführen, welche unter den gewöhnlichen Umständen von diesen Metalloiden nicht angegriffen werden. Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass poröse Körper häufig die chemische Verbindung erleichtern; in dem speciellen Falle wirkt nun gewaschene Knochenkohle viel energischer als andere poröse Körper, wie z. B. Bimstein, Holzkohle, platinirte Holzkohle, Platinschwamm. Bei einer Temperatur von 250 — 400^o verläuft alsdann die Reaction wie sie im directen Sonnenlichte vor sich gehen würde.

Aus Chloräthyl und überschüssigem Chlor bildet sich sehr leicht Hexachlorkohlenstoff. Regelt man in passender Weise das Verhältniss zwischen Chloräthyl und Chlor, so kann man nach Belieben gechlortes, zweifach, dreifach etc. gechlortes Chloräthyl erhalten.

Hr. E. Grimaux ist zu der Synthese des Allantoïns $C_4H_6N_4O_3$ gelangt, indem er Glyoxylsäure mit Harnstoff auf 100^o erhitzte. Das synthetische Produkt hat genau dieselben Reactionen, dieselbe Löslichkeit (1 Th. in 131.5 Th. Wasser von 21^o.8) und dieselbe Krystallform; die Messungen stimmen mit denjenigen von Dauber überein. Die Constitutionsformel des Allantoïns ist hiernach:



ähnlich der Formel des Pyruvils, welches Hr. Grimaux früher beschrieben. Hr. Grimaux setzt sodann die Allantursäuren von Pelouze und Mulder dem Pyruvylharnstoff und dem Dipyruvyltriureid an die Seite:

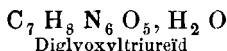


Allantoin



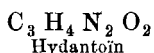
Glyoxylharnstoff

(Allantursäure von Pelouze)



Diglyoxyltrüüreid

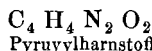
(Allantursäure von Mulder)



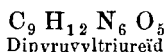
Hydantoin



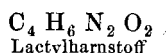
Pyruvil



Pyruvylharnstoff



Dipyruvyltriüreid



Lactylharnstoff

Hr. M. Nevole berichtet über das Glycol des Pseudobutylens; ich habe dieser Arbeit schon früher Erwähnung gethan.

Hr. E. Maumené bespricht die verschiedenen Umstände, welche bei der Alkoholprobe durch Destillation das Resultat beeinflussen. Als hauptsächlichste Fehlerquellen führt er an: 1) die Gegenwart von Kohlensäure, Essigsäure etc. in dem Destillate, welche das specifische Gewicht erhöhen. 2) Die aufgelösten Gase, die bei ihrem Entweichen Alkoholdämpfe mit fortführen. 3) Die durch die fremden Stoffe verursachte Viscosität des Destillats.

Hr. Maumené schlägt vor, um die Essigsäure zurückzuhalten, die zu untersuchende alkoholische Flüssigkeit vor der Destillation mit Natron schwach zu übersättigen. Im Falle das Destillat Ammoniak enthält, versetzt man es mit einigen Tropfen Schwefelsäure, destillirt es von Neuem und bestimmt erst dann den Titre an Alkohol.

Hr. Maumené hat in der Berechnung der specifischen Gewichte der alkoholischen Flüssigkeiten, welche Ruau ausgeführt hat, ferner in den Tabellen von Collardeau Fehler aufgefunden. Auch die von Ruau aufgestellte Contractionstabelle ist fehlerhaft.

Hr. E. Jacquemin beschreibt mehrere Methoden zur Aufsuchung Fuchsin im Weine. Er schlägt vor, mit dem fraglichen Weine zu versuchen Schiessbaumwolle oder Wolle zu färben; Fuchsin schlägt sich bekanntlich direct auf die Fasern nieder, während der Farbstoff des Weines von denselben nicht aufgenommen wird. In dem Weine enthaltener Orseillefarbstoff würde unter diesen Bedingungen ebenfalls die Fasern färben, er kann jedoch durch sein Verhalten gegen Ammoniak leicht von Fuchsin unterschieden werden.

Ein anderes Verfahren beruht auf der Löslichkeit des Rosanilinammoniaks in Aether; der Wein wird durch Kochen von Alkohol befreit, in der Kälte mit überschüssigem Ammoniak versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird bei Gegenwart von Wolle verdampft; letztere färbt sich alsdann fuchsinroth.

Hr. A. Rosenstiehl zeigt der Akademie an, dass schon früher Hr. Perkin ein Nitroalizarin erhalten, das mit dem von ihm kürzlich beschriebenen wahrscheinlich identisch ist.

Hr. Lawrence Smith hat in Meteoreisen (in der mexicanischen Wüste gefunden) nierenförmige Massen von Troilit angetroffen; neben Troilit enthalten diese Massen ein schwarzes Mineral, welches der Analyse nach enthält

Schwefel	37,62 pCt.
Chrom	62,38 pCt.

Hr. Smith giebt dem neuen Minerale den Namen Daubreilit.

Hr. G. Tissandier hat in dem eisenhaltigen, atmosphärischen Staub die Gegenwart von Nickel nachgewiesen.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 7. Juli.

Hr. Rosenstiehl schickt eine Abhandlung über das Nitroalizarin ein (siehe meine letzte Correspondenz und oben); Hr. Jaquemin legt eine Notiz über den Nachweis des Fuchsins im Weine vor (siehe oben).

In Folge der Notiz von Hrn. Schiff über die Bereitung des Monophenylsulfoharnstoff theilt Hr. Ph. de Clermont der Gesellschaft mit, dass das Verfahren von Schiff in der That erlaube, auf einfache Weise diesen Sulfoharnstoff zu bereiten, dass es jedoch weniger gute Ausbeute liefere und bei höheren Aminen z. B. beim Naphtylamin schwerlich Anwendung finden könne. Durch Erhitzen von Naphtylaminsulfat mit Kaliumsulfocyanat, beide in wässriger Lösung, gelingt es dagegen sehr leicht, Mononaphtylsulfoharnstoff darzustellen. Derselbe krystallisirt in bei 198—200° schmelzenden Prismen.

Die HH. Naudin und Montholon berichten über die Zersetzung einiger unlöslichen Carbonate durch Schwefelwasserstoff und Hr. Grimaux theilt der Gesellschaft mit, dass es ihm gelungen ist, Allantoin synthetisch zu bereiten (siehe oben).

Hr. Riban bespricht die Zersetzung einiger Acetate bei höherer Temperatur (170°) und Gegenwart von Wasser.

Kupferacetat liefert beim Erhitzen auf 170° in wässriger Lösung krystallisirtes Kupferoxydul, freie Essigsäure und Kohlensäure. Kohlenoxyd oder andere Oxydationsprodukte der Essigsäure konnten nicht aufgefunden werden.

Uranacetat giebt unter denselben Bedingungen krystallisirtes, gelbes Uranoxydhydrat. Zink-, Mangan-, Nickel-, Cobalt- und Eisenacetat geben die entsprechenden Metalloxyde. Quecksilberacetat erzeugt metallisches Quecksilber und Kohlensäure.

Wird Kupferformiat mit Wasser auf 170° erhitzt, so zerfällt es in ein Gemenge von krystallisirtem Kupfer und Kupferoxydul, Kohlensäure und Wasserstoff; Kohlenoxyd wird nicht gebildet.

Hr. A. Gautier giebt die ersten Resultate einer Arbeit über die Dissociation der Bicarbonate des Kaliums und Natriums, worauf ich später zurückkommen werde.