

Correspondenzen.

377. A. Henninger, aus Paris, 7. August 1876.

Akademie, Sitzung vom 10. Juli.

Hr. Sacc hatte vor einiger Zeit (diese Berichte VIII, S. 65) ein Verfahren der Brodbereitung in den Vereinigten Staaten Nordamerikas beschrieben und angenommen, dass der dazu gebrauchte, in der Siedehitze bereitete Hopfenauszug ein eigenthümliches Ferment enthalte und deshalb die Anwendung von Sauerteig unnöthig mache. Hr. Pasteur hat nun Brod mit und ohne Zusatz von Hopfenabkochung bereit und gefunden, dass dieser das Aufgehen des Teiges durchaus nicht beschleunigt; die Annahme der Existenz eines Fermentes in einer siedend bereiteten Abkochung, welche schon *a priori* unwahrscheinlich erschien, ist daher nicht gerechtfertigt.

Hr. E. Durin beschreibt eine eigenthümliche Gährung, eine Cellulosegährung des Rohrzuckers, dieser wird dabei in Levulose und Cellulose gespalten:



Die Cellulose tritt entweder als Klümpchen oder als schleimige Masse auf. Das Ferment ist ein lösliches.

Hr. Nevole berichtet über die Oxydation des Pseudobutylenglycols. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt. Bei der Einwirkung von Chromsäure entsteht eine geringe Menge einer flüchtigen Substanz, wahrscheinlich Aceton und Essigsäure. Die Oxydation des Glycols mit Salpetersäure liefert in grosser Menge eine bei 136 — 138° siedende Flüssigkeit, die nach ihrer Zusammensetzung und Dampfdichte der Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ entspricht. Die Constitution dieses eigenthümlichen Produktes konnte bis jetzt noch nicht aufgeklärt werden.

Gleichzeitig entstehen bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Glycol Kohlensäure, eine geringe Menge einer flüchtigen Substanz, die ammoniakalisches Silbernitrat reducirt und vielleicht etwas Isobuttersäure.

Hr. Bastian zeigt der Akademie an, dass es ihm gelungen in gekochtem Harn bei Abschluss aller Keime der Luft Bacterien zur Entwicklung zu bringen, d. h. zu erzeugen, indem er den Harn mit Kali neutralisirte, einen elektrischen Strom hindurchleitete, um Sauerstoff mit dem Harn in Berührung zu bringen und das Ganze einer Temperatur von 50° aussetzte. Wäre der Versuch über alle Kritik erhaben, so wäre hiermit ein augenscheinliches Beispiel einer freiwilligen Generation gegeben. Nun erwiedert aber Hr. Pasteur in

der folgenden Sitzung der Akademie, dass der Versuch allerdings richtig sei, und schon bei 25—30⁰ gelinge, dass er aber nichts beweisen könne, da nach seinen Untersuchungen aus dem Jahre 1862 gewisse Keime niedriger Organismen in alkalischen Flüssigkeiten während kurzer Zeit eine Temperatur von 100⁰ ertragen können, ohne getödtet zu werden. Bei Versuchen mit alkalischen Flüssigkeiten muss die Temperatur wenigstens auf 110⁰ gesteigert werden.

Hr. L. Smith theilt Analysen eines in dem Staate Wisconsin (Vereinigten Staaten) gefallenen Meteoriten und Hr. Piscani ebenfalls Analysen mehrerer Mineralien, Amesit von Chester, Euchlorit von Chester, gelber Spessartin von St. Marcel und Bastit (Schillerspath) von Elba, mit.

Akademie, Sitzung vom 17. Juli.

Hr. Pasteur macht eine Mittheilung über die Gährung der Früchte und über die Verbreitung der Hefekeime; er zeigt, dass alle reifen Früchte auf ihrer Oberfläche in grosser Menge die Keime der Hefe tragen, welche sie nach dem Zerquetschen in Gährung versetzt. Vor der Reife finden sich keine, oder wenigstens keine fruchtbaren Keime auf der Oberfläche. Bei der Weintraube ist das Holz der Traube viel reicher an Hefenkeimen als die Beere.

In der Luft finden sich solche Keime im allgemeinen nur sparsam, jedoch in einer so grossen Stadt wie Paris, wo ungeheure Mengen Früchte verkauft werden, findet bei der Fruchtzeit das Gegentheil statt. Es ist in der That ein Leichtes in dem atmosphärischen Staub die Gegenwart beträchtlicher Mengen Hefekeime darzuthun.

In Folge der Mittheilung des Hrn. Pasteur beschrieb Hr. Fremy einige Versuche über die Gährung ganzer und oberflächlich mit Sorgfalt gewaschener Kirschen in einer sauerstofffreien Atmosphäre. Man weiss, dass nach den Untersuchungen der HH. Lechartier, Bellamy und Pasteur, hierbei der Zucker in Alkohol und Kohlensäure zerfällt, ohne dass Spuren von Hefezellen gebildet werden. Hr. Fremy ist nun bei seinen Versuchen zu dem entgegengesetzten Resultate gelangt, indem er im Innern der ganzen Kirschen Hefezellen aufgefunden hat. Er glaubt daher, dass bei der intracellularen Gährung der Früchte wirklich Hefe entsteht. Hr. Pasteur erwiedert hierauf, dass die Früchte bei den Versuchen des Hrn. Fremy wahrscheinlich verletzt worden, und dass die Hefenkeime der Oberfläche in das Innere gedrungen seien.

Hr. Aimé Girard zeigt, dass bei den Operationen des Raffinirens, wobei die Temperatur nicht 65⁰ übersteigt, ein beträchtlicher Theil des Rohrzuckers in reducirenden Zucker (Invertzucker) übergeführt wird. Diese Umwandlung findet nicht nur in schwach sauren,

sondern auch neutralen und sogar schwach alkalischen Mitteln statt und wird nach Hrn. Girard durch den reducirenden Zucker selbst verursacht.

Hr. C. Husson beschreibt ein Verfahren zur Auffindung des Fuchsin und Bestimmung des Arseniks im Weine. Zu letzterem Zwecke führt er das Arsenik nach einer der bekannten Methoden in Arseniksäure über und bringt dieselbe in den Apparat von Marsh. Das entwickelte Arsenikwasserstoffgas wird durch eine Lösung von Jod in Benzol (0,1 Grm. Jod in 100 CC. Benzol) zerstört, welche man während des Versuches nach und nach in das Absorptionsgefäß einführt, so lange sie noch entfärbt wird. Nach Versuchen, welche nicht als endgültig betrachtet werden sollen, entspricht 0,01 Grm. arseniger Säure 0,02 Grm. Jod.

Nach weiteren Versuchen des Hrn. Husson wirkt reines Fuchsin nur wenig schädlich auf den Organismus ein.

Hr. D. Gernez beschreibt eine Reihe Versuche über die Bildung und Umwandlung der beiden Schwefelmodificationen, der prismatischen und octaëdrischen.

Hr. A. Ditte studirt weitere Verbindungen der selenigen Säure mit Wasserstoffsäuren. Der früher beschriebene Körper $\text{Se O}_2, 4\text{H Br}$ vermag eine weitere Menge Bromwasserstoff zu fixiren indem er eine in braunen Schuppen krystallisirende Substanz $\text{Se O}_2, 5\text{H Br}$ liefert. Dieselbe zersetzt sich schon über -25° und besitzt bei $+54^\circ$ eine Dissociationstension von 404 Mm.; bei dieser Temperatur fängt sie an freies Brom abzugeben.

Jodwasserstoffsäure reagirt leicht auf selenige Säure, aber selbst bei -10° tritt augenblickliche Zersetzung unter Bildung von Wasser, Jod und Selen ein.

Cyanwasserstoff sowie Fluorwasserstoff verbinden sich direkt mit seleniger Säure; die entstehenden Produkte wurden nicht untersucht. Selenige Säure giebt mit Schwefelwasserstoff Schwefel und Schwefelselen.

Vermischt man wässrige Lösungen von seleniger Säure und Selenwasserstoff, so fällt hellrothes, in Schwefelkohlenstoff lösliches Selen nieder; der Niederschlag verwandelt sich nach zwei bis drei Tagen in rubinrothe Krystalle, wenn man ihn mit etwas Schwefelkohlenstoff anfeuchtet.

Selenwasserstoff wirkt bei etwas erhöhter Temperatur auf selenige Säure unter Bildung von schwarzem Selen.

Hr. E. Puchot hat beobachtet, dass gewisse Albuminkörper die Reaction des Jods auf Stärke verhindern; Albumin beispielsweise entfärbt Jodstärke und mit Albumin versetzte Stärkelösung, wird erst durch in grossem Ueberschuss angewandtes Jod gebläut.

Hr. E. Jacquemin beschreibt eine neue Farbenreaction auf Anilin, welche viel empfindlicher als die Chlorkalkreaction ist. Versetzt man eine sehr verdünnte Anilinlösung ($\frac{1}{10000}$ oder verdünnter) mit Chlorkalk, so tritt eine schwache violette oder bräunliche Farbe ein oder die Flüssigkeit bleibt sogar ganz farblos. Fügt man alsdann zu einem solchen Gemisch einige Tropfen einer sehr verdünnten Schwefelammoniumauflösung, so beobachtet man eine rosenrothe Färbung. Als Grenze der Reaction giebt Hr. Jacquemin 1 Theil Anilin auf 250000 Theile Wasser an. Er nennt den rothen Stoff Rhodëin.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 21. Juli.

Hr. D. Klein schlägt vor, den Kalk in der Raffinerie durch Calciumborat zu ersetzen. Dieses Salz verhindert, wie der Kalk das Sauerwerden und die damit verbundene Glucosebildung während des Einkochens des Zuckersyrups, es bietet aber den bedeutenden Vortheil dar, auf die vorhandene Glucose nicht zersetzend einzuwirken, also weniger gefärbte Produkte zu liefern. Das Calciumborat wird durch Knochenkohle ebenso vollständig wie Kalk zurückgehalten.

Die HH. L. Nandin und F. de Montholon haben die Zersetzung einiger Cyanverbindungen und des Kaliumformiates im Kohlensäure-, Luft- und Wasserstoffströme studirt.

Trockene Kohlensäure ist auf trockenes Cyankalium ohne Einwirkung; bei Gegenwart von Wasser tritt Zersetzung ein und zwar ist dieselbe nach hinreichend langer Versuchsdauer vollständig, d. h. das Cyankalium ist vollkommen in Kaliumcarbonat umgewandelt. Drückt man per Stunde die zersetzten Mengen Cyankalium in $\frac{1}{10}$ procenten des Cyankaliumgehaltes der Lösung am Anfang der betreffenden Stunde aus, so findet man, dass dieselben gleich sind.

Wasserstoff oder kohlensäurefreie Luft wirken auf Cyankalium in ganz anderer Weise; sie führen wohl theilweise Cyanwasserstoffsäure aus der Lösung fort, die Zersetzung erreicht jedoch bald eine Grenze, da das freie Kali derselben Einhalt thut. Diese Grenze liegt für verdünnte Lösungen bei 5.68 pCt., d. h. sobald der Verlust an Blausäure 5.68 pCt. erreicht hat, hört jede weitere Zersetzung auf.

Cyanzink wird durch Kohlensäure langsam zersetzt. Cyanuran und Cyannickel dagegen werden dadurch nicht verändert. Kohlensäure führt aus Kaliumformiatlösung bei 80—90° beträchtliche Mengen Ameisensäure mit fort; Wasserstoff und Luft wirken ähnlich, jedoch schwächer.

Hr. Gundelach zeigt der Gesellschaft an, dass er die Sulfo-säure des gechlorten Isoxylois bereitet und das Bariumsalz und Kaliumsalz untersucht habe. Letzteres mit Kali geschmolzen liefert neben Kresotinsäure einen in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslichen Körper, der seinem Verhalten gegen Silbernitrat, Chlorkalk,

Eisenchlorid, Ammoniak nach zu urtheilen, wahrscheinlich ein Diphenol des Isoxyls ist. Hr. Gundelach behält sich das weitere Studium dieses Körpers vor.

Hr. A. Carnot berichtet über ein Doppelsalz von Wismuth und Kaliumhyposulfit und über die Anwendung desselben zur Bestimmung des Kaliums. Eine mit Natriumhyposulfit versetzte Lösung eines Wismuthsalzes wird weder durch Wasser noch durch Alkohol getrübt; nach einiger Zeit zersetzt sie sich freiwillig unter Abscheidung von Schwefelwismuth. Die alkoholische Lösung giebt mit Kaliumsalzen einen gelben Niederschlag; während Natrium-, Ammonium-, Lithium-, Calcium-, Magnesium-, Aluminium-, Eisen-, Mangansalze etc. dieselbe nicht trüben. Barium- und Strontiumsalze dagegen erzeugen weisse Niederschläge. Das Kaliumdoppelsalz ist in Wasser leicht löslich, wird aber durch Alkohol vollkommen als Krystallpulver niedergeschlagen; es kann in langen, gelbgrünen Nadeln von der Formel $(S_2 O_3)_3 Bi K_3 + H_2 O$ erhalten werden.

Ihrer Unlöslichkeit in Alkohol wegen, kann diese Verbindung zur Bestimmung des Kaliums dienen. Das Kalium kann als Chlorid oder Nitrat in der Flüssigkeit enthalten sein, bei Gegenwart von Sulfaten ist die Fällung unvollständig. Die Verbindung wird nicht als solche gewogen, sondern in Wasser gelöst, mit Schwefelammonium gefällt und aus der Menge Schwefelwismuth der Kaliumgehalt berechnet.

In Folge eines von Dammert erhaltenen Patentes (No. 108116) über die Anwendung des Kaliumsulfocarbonates in Mischung mit gebranntem Gyps oder Guano zur Zerstörung des Phylloxera, hat Hr. A. Mermet einige Versuche über das Verhalten dieser beiden festen Stoffe auf die Lösung des Kaliumsulfocarbonates studirt. Beide Stoffe zerstören dieses Salz sehr rasch und können daher zu dem von Dammert angegebenen Zweck durchaus nicht Anwendung finden. Merkwürdigerweise verliert der Guano beim Bewässern mit Kaliumsulfocarbonat einen Theil seiner Ammoniaksalze.

Hr. A. Gautier hat die Zersetzung der Bicarbonate des Natriums und Kaliums studirt.

Trocknes und reines Natriumbicarbonat verliert im luftleeren Raume bei 25° nichts von seinem Gewicht; wird die Temperatur auf 30° gesteigert; so verliert es sehr langsam Kohlensäure und Wasser; 4.5 Grm. verloren nach 96 Stunden 0.0041 Grm.

Bei $100-110^{\circ}$ zersetzt sich das Natriumbicarbonat vollständig und verwandelt sich in reines Natriumcarbonat. Bei Gegenwart von Wasser geht die Zersetzung des Salzes viel rascher vor sich; beim Eindampfen einer wässrigen Lösung im luftverdünnten Raum bei 26° kann das Salz bis zu $\frac{4}{5}$ seiner Kohlensäure verlieren.

Je grösser die Wassermenge ist, um so vollständiger ist der Uebergang in neutrales Carbonat.

Kaliumbicarbonat bietet ähnliche Verhältnisse dar, ist jedoch etwas beständiger.

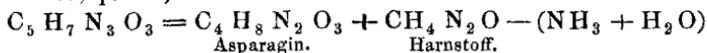
In dem Bulletin de la Societé chimique vom 5. August finde ich eine Notiz der HH. Ph. de Clermont und Wehrlin über den Naphthyl- und Cresylsulfoharnstoff; den ersten habe ich in meiner letzten Correspondenz beschrieben. Der Cresylsulfoharnstoff

$\text{C S} \begin{cases} \text{N H}_2 \\ \text{N H. C}_7 \text{ H}_7 \end{cases}$, aus Paratoluidinchlorhydrat und Ammoniumsulfocyanat

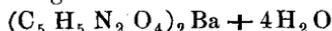
bereitet, bildet kleine, farblose, bei 188° schmelzende Blätter, welche in Wasser und Aether schwer löslich sind, sich dagegen in Wasser ziemlich leicht lösen.

378. O. H. Schiff, aus Turin, den 30. September 1876.

Bei Fortsetzung seiner Arbeiten über Asparagin (Siehe Berichte VIII, p. 1199) hat J. Guareschi gefunden, dass das damals von ihm dargestellte Harnstoffderivat mit dem kurz vorher von Grimaux (Berichte VIII, p. 545) beschriebenen identisch sei und ihm die Formel:



zukomme. Er hat auch durch Erhitzen mit Salzsäure, die diesem Malyluramid entsprechende Malylureidsäure $\text{C}_5 \text{ H}_6 \text{ N}_2 \text{ O}_4$ dargestellt und letztere auch direkt aus Asparaginsäure und Harnstoff erhalten, indem er beide Substanzen acht Stunden lang auf 125 bis 130° erhitzte. Für das Silbersalz der Malylureidsäure ergaben die Analysen ein constantes Silberdeficit von 1,4 bis 1,6 pCt.; das Salz ist bei 120° unverändert geblieben. Für das durch Sättigung der Säure mit Bariumcarbonat dargestellte Bariumsalz wurde die Formel:



gefunden.

Die Angabe von Plisson und Henry, (1830) dass Chlor, Brom und Jod nicht auf Asparagin einwirkten, wurde nicht bestätigt gefunden. Namentlich die beiden ersteren wirken energisch. Wird zu in Wasser vertheiltem, fein gepulverten Asparagin allmählig Brom gesetzt, so tritt Erwärmung und Zersetzung ein, es entwickelt sich Bromwasserstoff und Kohlensäure und die rothe Flüssigkeit enthält neben etwas Bromoform, namentlich Bi- und Tribromacetamid und Bromammonium. Die gebromten Acetamide werden durch Aether ausgeschüttelt. Wird der Rückstand des Aetherauszugs aus kochendem Wasser umkrystallisirt, so schießt zuerst Tribromacetamid und aus der Mutterlauge, nach Zusatz von etwas Ammoniak, im Verlauf von