

entweder keine Hydrate enthalten, oder dass letztere unter diesen Bedingungen beständig sind.

Hr. N. Menschutkin verliest für Hrn. C. O. Cech eine Mittheilung „über das Trichloralcyanid“ (diese Berichte IX, 1020) und für HH. C. O. Cech und P. Schwebel eine Abhandlung „über die Darstellung der Dichloressigsäure aus Chloralhydrat.“

### 380. A. Henninger, aus Paris, 10. October 1876.

Akademie, Sitzung vom 24. Juli.

Hr. A. Wurtz beschreibt das krystallisirte Polymerisationsprodukt des Aldols unter dem Namen Paraldol; ich habe diesen Körper schon früher (diese Berichte VII, 736) besprochen und will hier nur hinzufügen, dass seine Krystalle dem triklinischen Systeme angehören;

$\infty P' : \infty P = 99^{\circ} 45'$ ;  $OP : \infty P' = 88^{\circ} 25'$ ;  $OP : \infty P = 100^{\circ} 50'$ .  
Sie fangen gegen  $80^{\circ}$  an zu erweichen und sind bei  $90^{\circ}$  vollkommen geschmolzen.

Hr. A. Gautier legt der Akademie seine Arbeit über die Dissociation der Bicarbonate des Natriums und Kaliums vor.

Akademie, Sitzung vom 31. Juli.

Hr. H. Debray kommt auf die Dissociationsfrage des Calomels zurück und erkennt, dass die früher von ihm beobachtete Thatsache wonach ein Goldblatt sich im Calomeldampfe nicht amalgamirt, nicht gegen die Dissociation des Calomels nach der Gleichung



spricht. In der That nimmt bei  $440^{\circ}$  ein Goldblatt im Quecksilberdampfe keine Spur Quecksilber auf; umso mehr kann keine Amalgamation des Goldes im Calomeldampf eintreten, wo der Quecksilberdampf, im Falle das Metall sich im freien Zustande darin befindet, nur unter dem Drucke einer halben Atmosphäre steht.

Der Versuch von Erlenmeyer ist dagegen ebenfalls nicht zu Gunsten der Dissociation des Calomels beweisend. Bei  $440^{\circ}$  greift nämlich das Calomel stark das Glas an unter Bildung von Alkalichloriden und freiem Quecksilber.

Hr. Debray hat daher den Versuch Erlenmeyer's abgeändert und Glasgefäße vollkommen ausgeschlossen. Er verflüchtigte Calomel bei  $440^{\circ}$  in einem Platingefäße und tauchte in den Dampf ein U-förmiges Rohr von vergoldetem Silber, welches durch einen Wasserstrom kalt gehalten wurde. Nach einigen Augenblicken fand sich auf dem Rohre ein gräulicher Absatz aus Calomel und sehr fein vertheiltem Quecksilber bestehend.

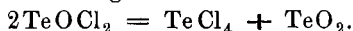
Das Calomel erleidet daher bei seiner Verflüchtigung Dissociation, da aber die Menge des freien Quecksilbers nur gering ist, so ist man nach Hrn. Debray durchaus nicht berechtigt, die Dissociation als vollständig zu betrachten, mit anderen Worten, anstatt die niedrige Dampfdichte des Calomels durch Dissociation zu erklären, zählt Hr. Debray dieselbe nach wie vor zu den sogenannten abnormen Dampfdichten.

Die HHrn. L. Troost und P. Hautefeuille haben die Zusammendrückbarkeit und die Ausdehnungscoefficienten der Dämpfe des Chlorsiliciums, des Kohlenstofftetrachlorids und Phosphortrichlorids bestimmt.

Bei 100° und selbst noch bei 180° nimmt das Volumen dieser Dämpfe mit steigendem Druck rascher ab, als es das Marriotte'sche Gesetz erfordern würde. Die mittleren Ausdehnungscoefficienten der Dämpfe sind ebenfalls stärker als der der Luft; folgende Werthe wurden gefunden.

	Mittlere Ausdehnungscoefficienten.	
	Zwischen 100 und 125°.	Zwischen 125 und 180°.
SiCl <sub>4</sub>	0.00449	0.00399
CCl <sub>4</sub>	0.00470	0.00414
PCl <sub>3</sub>	0.00489	0.00417.

Hr. A. Ditte beschreibt Verbindungen der tellurigen Säure mit Salzsäure. Amorphe oder krystallisirte tellurige Säure nimmt Salzsäure unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auf; wenn man abkühlt und zuletzt die Temperatur auf -10° erniedrigt, so erhält man eine hellbraune Masse von der Formel TeO<sub>2</sub>, 3HCl, welche nicht weiter Salzsäure aufzunehmen vermag, dagegen bei gelinder Wärme ein Molekül Säure abgibt und sich in TeO<sub>2</sub>, 2HCl verwandelt. Stärker erhitzt verliert letztere Verbindung Wasser und schmilzt gegen 110° zu einer braunen Flüssigkeit, deren Farbe mit steigender Temperatur immer dunkler wird; gleichzeitig verflüchtigt sich mehr und mehr Wasser. Gegen 300° ist die Reaction vollendet und der fast schwarze Rückstand besteht aus Telluroxychlorid TeOCl<sub>2</sub>. Bei noch höherer Temperatur beginnt das Oxychlorid zu sieden und zerfällt in Tetrachlorür TeCl<sub>4</sub> und tellurige Säure



Hr. A. Carnot beschreibt ein Doppelhyposulfit von Kalium und Wismuth (siehe meine letzte Correspondenz).

Hr. J. de Montgolfier hat die verschiedenen Borneole in Bezug auf ihr Rotationsvermögen untersucht. Bekanntlich differiren die veröffentlichten Resultate sehr ( $\alpha^D = 2^\circ 36'$  bis  $37^\circ$ ), und man weiss, dass man bei einer und derselben Bereitungsweise, unter scheinbar gleichen Umständen Produkte von wechselndem Rotationsvermögen erhält. Bei der Bereitung des Borneols durch Einwirkung von Natrium auf Campher,



Nitroglycerin einzutauchen. Hr. Sobrero glaubt, dass die Stücke dabei ihr dreihundertfaches Gewicht an Nitroglycerin aufsaugen, d. h. einen Dynamit mit 75 pCt. wirksamer Substanz liefern.

Hr. Durin hat in einer vorhergehenden Mittheilung gezeigt, (siehe meine letzte Correspondenz), dass Zucker durch ein besonderes Ferment in Cellulose verwandelt werden kann; ein ähnliches Ferment existirt nach ihm in den Pflanzen und bedingt daselbst die Bildung der Cellulose. Hr. Durin findet den Beweis in folgenden Thatsachen. 1) Zucker kann durch Zusatz frischer Rappskörner in cellulosische Gährung versetzt worden, 2) im Protoplasma der Pflanzen scheint eine schleimige Cellulose ähnlich derjenigen, welche sich bei der Cellulosegährung *in vitro* bildet, zu existiren, 3) die Bildung der Cellulose in den Pflanzen entspricht einem Verschwinden von Zucker und umgekehrt vermehrt sich der Zucker in Organen der Pflanzen bei dem Stillstande gewisser Vegetationsfunctionen.

Akademie, Sitzung vom 7. August.

Hr. A. Houzeau wendet das von ihm früher beschriebene Verfahren der volumetrischen Kohlensäurebestimmung (diese Ber. VI, 568) zur Analyse der verschiedenen Wasser an. Hr. A. Carnot berichtet über den Nachweis und die Bestimmungsmethode des Kalis, welche er auf die geringe Löslichkeit des Doppelhyposulfits von Kalium und Wismuth gegründet hat (siehe meine letzte Correspondenz.)

Hr. L. Calderon hat das Rotationsvermögen des Robrzuckers für die gelbe Natriumlinie und für das mittlere Gelb von Biot bestimmt

$$[\alpha]^D = 67^{\circ} 9'$$

$$[\alpha]_g = 73^{\circ} 12'$$

Hr. J. Coquillon schlägt vor bei den eudiometrischen Analysen der Praxis die Platinelectroden durch eine Spirale aus Palladium zu ersetzen, welche man durch den electricen Strom zum Glühen bringt. Während der electriche Funken fast immer Explosion erzeugt, bewirkt der glühende Palladiumdraht eine allmähliche Vereinigung. Der Versuch ist daher vollkommen gefahrlos und dadurch praktischer.

Akademie, Sitzung vom 14. August.

Hr. Berthelot hat die Bildung des Propylaldehyds thermisch studirt und Resultate erhalten, welche nur wenig von den für Aceton geltenden differiren. Es folgt hieraus, dass die Umwandlung eines Aldehyds in das isomere Keton eine nur geringe Wärmemenge entwickeln würde; ferner, dass die Bildung isomerer Körper von derselben Funktion von den Elementen aus fast identische Wärmemengen freimacht.

Hr. Berthelot hat ferner den Uebergang des hydroschweflig-

sauren Natriums in schwefligsaures durch freien Sauerstoff thermisch untersucht.

$\text{SO}_2 \text{H}_2$  (gelöst) + O (gasförmig) =  $\text{SO}_3 \text{H}_2$  (gelöst)  
entwickelt + 68 Cal. —  $\alpha$  ( $\alpha$  ist die unbekannte Differenz zwischen der Neutralisationswärme der hydroschwefligen und der schwefligen Säure durch Natron; die Zahl liegt jedenfalls zwischen 0 und 6 Cal.)

Die Zahl 68 Cal. nähert sich der Oxydationswärme der schwefligen Säure zu Schwefelsäure (64,30 Cal.), während die Vereinigung des Schwefels mit Sauerstoff zu der ersten Oxydationsstufe eine 4mal kleinere Wärmemenge freimacht (17,4 —  $\alpha$ ).

Hr. A. Ditte hat die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf tellurige Säure untersucht und Verbindungen erhalten, welche den oben beschriebenen Chlorhydraten vollkommen entsprechen.

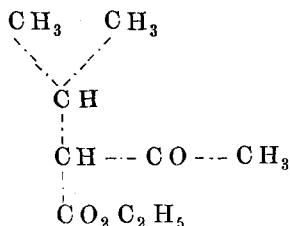
$\text{TeO}_2$ , 3HBr braunschwarze Blätter, bei gelinder Wärme Bromwasserstoff verlierend und sich in  $\text{TeO}_2 \cdot 2\text{HBr}$  verwandelnd. Letztere Substanz fängt gegen  $70^\circ$  an Wasser abzugeben und verwandelt sich bei steigender Hitze in Telluroxybromid  $\text{TeOBr}_2$ , welches seinerseits bei noch höherer Temperatur (über  $300^\circ$  in Tellurtetrabromid  $\text{TeBr}_4$  und tellurige Säure zerfällt.

Fluorwasserstoffsäure wird von telluriger Säure mit Leichtigkeit aufgenommen; das Studium der Reaction wurde nicht weiter verfolgt.

Jodwasserstoff wirkte auf tellurige Säure unter starker Wärmeentwicklung ein und liefert Wasser und Jodtellur; trägt man dafür Sorge auf —  $15^\circ$  abzukühlen, so bildet sich wohl eine directe Verbindung der beiden Körper, aber die Masse ballt zusammen und die Absorption des Jodwasserstoffgases verlangsamt sich bald.

Hr. E. Jacquemin hat früher gezeigt, dass unterchlorigsaures Natrium in Lösungen, die gleichzeitig geringe Mengen Anilin und Phenol enthalten eine blaue bleibende Färbung hervorruft; er hat den blauen Körper Erythrophensäure genannt. Nun hat Hr. Jacquemin jetzt beobachtet, dass alkoholische Lösungen reinen Anilins mit Hypochloriten nicht wie die wässrigen Lösungen eine violette rasch verschwindende Färbung, sondern eine gelbe Färbung geben, welche bald in grün, bald in bleibendes blaugrün übergeht. Wenn diese Färbung als solche mit der Erythrophensäure verwechselt werden kann, so verschwindet jeder Zweifel durch Zusatz eines Tropfens Schwefelammonium. Erythrophensäure wird nämlich dadurch in gelb verwandelt, während die blaugrüne durch Anilin allein erzeugte Farbe in Roth (Rhodein) und sodann erst in Gelb übergeht.

Hr. E. Demarçay beschreibt zwei Derivate des Acetvaleriansäureäther:



den er durch Einwirkung von Jodisopropyl auf Natriumacetessigsäureäther bereitet hat. Dieser Aether siedet bei 200—202° unter 758 Mm.; er färbt Eisenchlorid blass rothviolett.

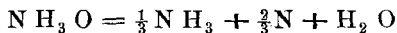
Brom reagirt heftig auf den Aether und die Einwirkung muss durch Abkühlen gemässigt werden. Werden gleiche Moleküle beider Substanzen angewendet und das Produkt mit alkoholischem Kali verseift, so erhält man einen in langgestreckten, rechtwinkligen Tafeln krystallisirenden Körper, der bei 121—123° schmilzt und gegen 260° unter geringer Zersetzung siedet. Er ist saurer Natur und besitzt die Zusammensetzung der Angelikasäure  $\text{C}_5 \text{H}_8 \text{O}_3$ ; seinem hohen Siedepunkte nach zu urtheilen scheint er das Anhydrid einer Säure zu sein.

Lässt man 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Acetvaleriansäureäther einwirken und behandelt das Produkt mit alkoholischem Kali, so resultirt eine krystallisirte Säure, welche schwer zu reinigen ist. Sie schmilzt bei 184° und kocht unter starker Zersetzung bei 270—280°, das Destillat ist öliger Natur und regenerirt bei Berührung mit Wasser die ursprüngliche Säure. Die Zusammensetzung dieser Säure nähert sich der Formel  $\text{C}_5 \text{H}_8 \text{O}_3$ .

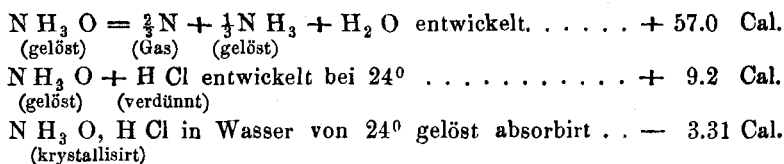
Hr. Demarçay setzt das Studium dieser Säure fort.

Akademie, Sitzung vom 21. August.

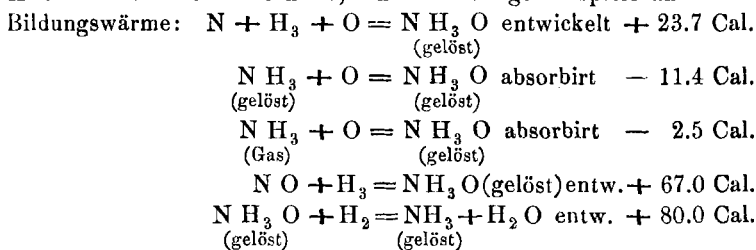
Hr. Berthelot hat die chemische Constitution des Hydroxylamins bestimmt, und besonders die bei der Zersetzung durch Kali frei werdende Wärmemenge ermittelt. Wie schon Lossen gefunden, geht diese Zersetzung nach der Gleichung



vor sich, als Nebenprodukt entwickelten sich geringe Mengen Stickoxydul. Die Reaction ist hinreichend rasch genug um zu calorimetrischen Versuchen verwerthet werden zu können, denn nach einigen Minuten sind ungefähr  $\frac{4}{5}$  des Hydroxylamins zersetzt. Hr. Berthelot hat die entwickelten Gase direct in dem Calorimeter aufgefangen und aus ihrem Volumen die Menge des zersetzten Hydroxylamins berechnet:



Aus diesen Zahlen lassen sich die Wärmetönungen einer grossen Anzahl Reactionen berechnen; ich führe einige Beispiele an:



Ammoniak setzt das Hydroxylamin aus seinen Salzen in Freiheit; ein Ueberschuss zerstört es nur langsam. Hydroxylamin scheint flüchtig zu sein, denn zersetzt man trocknes Hydroxylaminchlorhydrat durch gasförmiges Ammoniak, so enthält das überschüssige Gas einige Procente Hydroxylamin dampf.

Hr. Berthelot sucht endlich aus den erhaltenen thermischen Resultaten die Constitution des Hydroxylamins abzuleiten. Es erscheint ihm nicht als wahrscheinlich, dass das Hydroxylamin wirklich eine Hydroxylgruppe enthält, denn während die Oxydation der Kohlenwasserstoffe zu Alkoholen, d. h. die Umwandlung eines Wasserstoffatoms in die Hydroxylgruppe von beträchtlicher Wärmeentwicklung (42 Cal. für Sumpfgas) begleitet ist, absorbirt die Oxydation des Ammoniaks zu Hydroxylamin Wärme (2.5 Cal.). Hr. Berthelot glaubt, dass das Hydroxylamin einen besonderen Typus bildet und, wenn man es mit einer Körperklasse vergleichen will, eher den Oxyden der Phosphine an die Seite gesetzt werden könne.

Die HH. Champion und Pellet haben ihre Untersuchungen über die Aequivalenz der Alkalien und alkalischen Erden in Aschen (siehe diese Berichte VIII, 981) fortgesetzt und zeigen, dass ähnliche Verhältnisse bei der Asche der verschiedenen Tabacksorten und bei den Aschen der Thierstoffe (Fleisch, Eier, Knochen) existiren.

Die in den Früchten des Blasenstrauchs (*Colutea arborescens*) eingeschlossenen Gase sind nach Analysen der HH. C. Saintpierre und L. Magnien sehr arm an Sauerstoff und enthalten 0.50 bis 2.22 pCt. Kohlensäure. Die Früchte verbrauchen, sowohl während des Tags als in der Dunkelheit, Sauerstoff und athmen Kohlensäure aus, jedoch in grösserer Menge, als den verschwundenen Mengen Sauerstoff entsprechen würde.

In der Akademie-Sitzung vom 28. August legt Hr. S. de Luca eine Abhandlung über die Gährung der Früchte, Blüten und Blätter in geschlossener Atmosphäre vor; er bestätigt die von Pasteur, Bellamy und Lechartier erhaltenen Resultate.

Akademie, Sitzung vom 4. September.

Hr. Houzeau theilt der Akademie mit, dass der Ammoniakgehalt der Brunnenwässer beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen rasch verschwindet und dass das Licht das Phänomen sehr beschleunigt.

In Folge der Arbeit des Hrn. Gautier über die Dissociation der Bicarbonate des Kaliums und Natriums, macht Hr. Urbain die Bemerkung, dass diese Salze selbst bei 100° keine Zersetzung erleiden, wenn man sie mit Zucker, Gummi, Albuminlösung versetzt, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und gepulvert hat. Nach ihm kam daher das getrocknete und gepulverte Blutplasma auf 100° erhitzt werden, ohne dass die geringe Menge Natriumbicarbonat, welche dasselbe enthält, sich zersetzt. In der Akademie-Sitzung vom 11. September kam nichts Chemisches zur Sprache.

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

Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer.

Jahrgang 1876. (No. 25—28.)

- Meteorologische und magnetische Beobachtungen zu Clausthal im Mai 1876.  
 W. Kuhlow. Eisen als Basis moderner Industrie in England und Amerika.  
 Sauvage. Gewinnung und Aufbereitung des Anthracites in Pennsylvanien.  
 Crampton's rotirender Puddelofen.  
 Turley. Der Grubenbruch in Fahlun.  
 W. Kuhlow. Special-Ausstellung wissenschaftlicher Apparate im South-Kensington-Museum in London in Bezug auf Geologie, Mineralogie und Krystallographie.  
 Darstellung von Weisseisen aus Luxemburger Minette.  
 Thum. Die Schaffner'sche Zinkprobe.  
 Hailer. Geognostische Beobachtungen.  
 Günther. Einrichtung zur Entdeckung und Unschädlichmachung der schlagenden Wetter in Bergwerken.  
 Noth. Ueber die beschränkte Anwendung und die Gebrechen der Erdbohrverfahren von Beaumont mit Diamanten und von Mather und Platt mittelst Bandseilen.  
 Lecoq de Boisbaudran. Die Gewinnung des Galliums aus seinen Erzen.  
 Notizen. Larkins' Werkzeugstahl. Millig's Eisenreductionsofen mit Kreuzstromprincip. Production in Fahlun. Pack, Analyse von Zink und Zinkstaub aus Missouri. Troost und Hautefeuille, Wasserstoff im Spiegeleisen. Kern, Chromeisen und einige andere Legirungen. Gasöfen von Bicheroux.