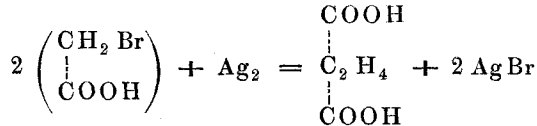


selbe vollständig zu Chloräthyl und Kohlensäure umgesetzt. Ein Resultat wurde daher in bezeichneter Richtung nicht erzielt. Dagegen ging eine Umsetzung zwischen Bromessigsäure und Silber vor sich, und aus dem Reactionsrückstande konnte mit Wasser ein krystallisirter Körper, der den Schmelzpunkt 180° und die Reactionen der Bernsteinsäure zeigte, gewonnen werden. Eine Verbrennung gab für Bernsteinsäure stimmende Werthe:

	Theorie.	Versuch.
C ₄	40.7 pCt.	40.4 pCt.
H ₆	5.1 -	5.8 -
O ₄	54.2 -	- -

Die Reaction war daher nach der Gleichung



vor sich gegangen.

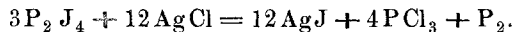
Ein grosser Theil der Bromessigsäure geht jedoch nicht in Bernsteinsäure über, sondern erleidet eine anderweitige Zersetzung, indem ein noch bromhaltiger, übelriechender flüssiger Körper entsteht. Dieser Körper konnte nicht nur hier, sondern auch bei den meisten mit Bromessigsäure bei höherer Temperatur ausgeführten Reactionen beobachtet werden. Eine nähere Untersuchung dieses Körpers wird über seine Natur Aufschluss geben.

Correspondenzen.

63. A. Henninger, aus Paris 11. Februar 1874.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 16. Januar.

Hr. A. Gautier hat durch Einwirkung von zweifach Jodphosphor $\text{P}_2 \text{J}_4$ auf Chlorsilber versucht, den Chlorphosphor $\text{P}_2 \text{Cl}_4$ darzustellen. Die Reaction geht schon in der Kälte von Statten; aber es bildet sich nicht $\text{P}_2 \text{Cl}_4$, sondern P Cl_3 und gewöhnlicher, löslicher Phosphor:



Hr. Wurtz bemerkt hierzu, dass er einen seiner Schüler, Hr. Jacquart, veranlasst habe, die Einwirkung von Zinkäthyl auf $\text{P}_2 \text{J}_4$ zu studiren, und dass derselbe ebenfalls nicht $\text{P}_2 (\text{C}_2 \text{H}_5)_4$, sondern Triäthylphosphin erhalten hat.

Bei dieser Gelegenheit entspinnt sich eine Discussion über die Constitution des Jodphosphors P_2J_4 , und es werden von verschiedenen Seiten Gründe für die Wahrscheinlichkeit der Formel



beigebracht.

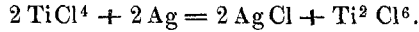
Hr. Jungfleisch macht eine Mittheilung über die Bildung von Traubensäure bei der fabrikmässigen Darstellung der Weinsäure. Wie er früher gezeigt, verwandelt sich Letztere, sowie die Temperatur etwas hoch ist, mit Leichtigkeit theilweise in Traubensäure und inactive Weinsäure. Dieselbe Umwandlung findet bei der industriellen Bereitung immer statt, wenn bei dem Eindampfen der Lösungen nicht gewisse Vorsichtsmassregeln beobachtet werden. In der Fabrik von Scheurer-Kestner zu Thann (Elsass) wird das Abdampfen der Weinstein säurelösungen im luftverdünnten Raume bei 50^0 ausgeführt, und die Mutterlaugen enthalten weder Traubensäure, noch inactive Weinsäure.

In einer Fabrik bei Wien werden die Lösungen durch überhitzten Dampf eingengt, und da die Temperatur hierbei manchmal bedeutend über 100^0 steigt, so muss die Weinsäure die Umwandlung erleiden; in der That finden sich in den Mutterlaugen bedeutende Mengen inactiver Weinsäure und ziemlich viel Traubensäure. Endlich in einer englischen Fabrik dampft man über freien Feuer ein; hier ist der Verlust an Weinsäure noch bedeutender, und die Mutterlaugen enthalten grosse Mengen der Transformationsprodukte.

Die Gewinnung der Traubensäure hieraus lässt sich sehr leicht ausführen, da dieselbe verhältnissmässig wenig löslich ist und leicht krystallisirt. Die Darstellung der inactiven Säure dagegen ist mit Schwierigkeiten verbunden; denn dieselbe ist viel löslicher und befindet sich mit Thonerdesalzen gemengt, deren Trennung fast unmöglich ist. Die Weinsäure ändert nämlich die Reactionen der Thonerde vollständig, und der einzige Weg, den Hr. Jungfleisch zur Trennung aufgefunden hat, besteht darin, dass man der stark eingengten Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss Schwefelsäure zusetzt und dann Alkohol zufügt; die Thonerde wird als Sulfat ausgefällt, während die Weinsäure in Lösung bleibt. Letztere enthält aber immer noch 5 pCt. Thonerde. In den Fabriken sind diese Mutterlaugen ein sehr lästiges Nebenprodukt; gewöhnlich behandelt man sie mit Calciumcarbonat und fällt dadurch keineswegs Calciumtartrat, sondern ein Calciumaluminium-Doppeltartrat aus, welches dem frischen Calciumtartrat einverleibt wird. Dadurch erzielt man aber durchaus keinen Vortheil; denn man bringt so in die Fabrication eine neue

Menge Thonerde, welche die Krystallisation der Mutterlaugen wieder verhindert.

Hr. Ch. Friedel hat das Studium des Hexachlortitans von Ebelmen $Ti^2 Cl^6$ wieder aufgenommen. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von Tetrachlorid $Ti Cl^4$ mit der entsprechenden Menge Silber auf 250° :



Aber es ist unmöglich, aus dem violettfarbenen Reactionsprodukte, einem Gemisch von Chlorsilber und Hexachlorid, Letzteres zu isoliren. Dasselbe ist nämlich in Lösungsmitteln unlöslich und nicht flüchtig. Erhitzt man das Reactionsprodukt, so findet die umgekehrte Reaction statt, und es destillirt Tetrachlortitan, während Silber als Rückstand bleibt.

Die wässrige Lösung des violetten Produktes zeigt alle von Ebelmen für das Hexachlorid des Titans angegebenen Reactionen.

Da die Isolirung des durch Einwirkung von Silber auf Chlortitan entstehenden Hexachlorids unmöglich ist, so hat sich Hr. Friedel zu dem von Ebelmen angegebenen Verfahren gewandt, welches auf der Zersetzung des Tetrachlortitans durch Wasserstoff bei Rothgluth beruht; er hat dabei beobachtet, dass ausser dem in violetten Schuppen krystallisirenden Hexachlorid zwei andere Chloride entstehen, welche er noch nicht untersucht hat; das eine bildet braungelbe, glänzende, nicht flüchtige Schuppen und das zweite ein schwarzes, flüchtiges Pulver. Das Hexachlorid ist nicht, wie Ebelmen angegeben, sublimirbar; es setzt sich bei der Darstellung dicht neben der erhitzten Stelle des Rohres ab und wird beim starken Erhitzen unter Bildung der oben angeführten, noch nicht untersuchten Körper zersetzt.

Hr. Bourgoïn zeigt der Gesellschaft an, dass es ihm gelungen, die Tri- und Tetrabrombernsteinsäure darzustellen; er giebt aber nicht an, welchen Weg er hierzu eingeschlagen hat.

Hr. Bourgoïn hat ferner die Löslichkeit der Bernsteinsäure in Wasser bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und folgende Zahlen erhalten:

100 Theile Lösung enthalten:

Bei 0°	2.88 Th.	Bei $35^{\circ}.5$	12.29 Th.
- $8^{\circ}.5$	4.22 -	- $40^{\circ}.5$	15.37 -
- $14^{\circ}.5$	5.14 -	- $48^{\circ}.0$	20.28 -
- 17°	5.74 -	- $78^{\circ}.0$	60.77 -
- 27°	8.44 -	Bei der Siedhitze	120.19 -

Hr. A. d. Carnot berichtet über ein Lager von Wismutherzen in Frankreich. Dasselbe liegt bei Meymac, Dép. de la Corrèze und besteht hauptsächlich aus Wismuthoxyd und Carbonat, welche Erze von ge-

ringeren Mengen metallischen Wismuths und Schwefelwismuths begleitet sind.

Neben diesen Mineralien enthält der Erzgang ziemlich bedeutende Mengen Wolfram, welche in der Tiefe durch Scheelit und Wolframsäurehydrat ersetzt werden; ausserdem findet man Mispickel, Pyrit, Brauneisenstein, Weissbleierz, Anglesit, Pyromorphit und Wulfenit. Das Wismuth wird auf nassem Wege behandelt; es wird mit Salzsäure angegriffen, das Wismuth aus der Lösung durch Eisen niedergeschlagen, unter einer Kohlendecke im Graphittiegel zusammengesmolzen und endlich, wie bekannt, von Arsen und anderen Verunreinigungen befreit.

Hr. Cleve schickt drei schwedische Arbeiten ein, von denen ich nur die Titel anführe, da Hr. Blomstrand seiner Zeit in der schwedischen Correspondenz dieselben erwähnen wird:

- 1) Abhandlung über Doppelsulfite von E. Berglund,
- 2) Ueber Berylliumverbindungen von Al. Atterberg,
- 3) Ueber Thoriumverbindungen von P. T. Cleve.

Academie, Sitzung vom 19. Januar.

Hr. Berthelot giebt heute die Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Bildungswärme der verschiedenen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs; er handelt speciell von dem Stickoxyd, der Untersalpetersäure, dem Salpetrigsäure-Anhydride, dem Salpetersäure-Anhydride und dem Stickoxydul.

1) Stickoxyd. Hr. Berthelot hat die Bildungswärme dieses Körpers auf drei verschiedenen Wegen ermittelt: durch Ueberführung in salpetrige Säure und Messen der Wärmetönung, durch Verwandlung in Untersalpetersäure, endlich durch Oxydation zu Salpetersäure.

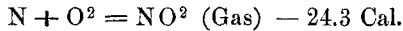
Die erste Methode ist auf die Beobachtung gegründet, dass bei der Verbindung von Stickoxyd mit Sauerstoff bei Gegenwart einer alkalischen Flüssigkeit fast ausschliesslich salpetrige Säure und nur sehr geringe Mengen Salpetersäure entstehen. Hr. Berthelot liess nun diese Reaction in einem geschlossenen Calorimeter bei Gegenwart von überschüssigem Barytwasser vor sich gehen, ermittelte die frei gewordene Wärme und bestimmte durch directes Wägen und Analyse der Flüssigkeit die gebildeten Mengen Nitrits und Nitrats. Bei der zweiten Versuchsreihe wurde eine bekannte Menge Stickoxyd in Salpetersäure gelöst und mit der salzsauren Lösung einer äquivalenten Menge Bariumhyperoxyds, d. h. einer stark sauren Wasserstoffhyperoxyd-Lösung, zu Salpetersäure oxydirt. Endlich hat Hr. Berthelot das Stickoxyd durch einen Ueberschuss von Sauerstoff in Untersalpetersäure verwandelt und die stattfindende Wärmetönung bestimmt. Er bringt die Gase getrennt in 2 concentrische geschlossene Glaskugeln, lässt die Vorrichtung im Calorimeter die Temperatur an-

nehmen, zertrümmert sodann mit Hülfe eines besonderen Kunstgriffes die innere Kugel und beobachtet die Wärmetönung.

Die 3 Versuchsreihen ergaben fast übereinstimmende Resultate und zwar im Mittel — 43.4 Cal. für die Gleichung $N + O = NO$; die Wärmeabsorption bei der Bildung des Stickoxyds ist daher sehr bedeutend, und dieselbe erklärt die verhältnissmässig geringe Beständigkeit dieses Gases.

2) Untersalpetersäure NO^2 . Hr. Berthelot hat die Bildungswärme dieses Körpers aus den bei seiner Oxydation zu Salpetersäure, sowie bei seiner Bildung aus Stickoxyd und überschüssigem Sauerstoff stattfindenden Wärmetönungen abgeleitet. Als Oxydationsmittel hat er Chlorgas und Bariumhyperoxyd angewendet.

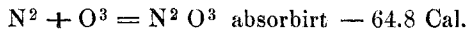
Es wurde gefunden:



Verdampfungswärme von $NO^2 = + 4.33 \text{ Cal.}$

3) Salpetrigsäure-Anhydrid $N^2 O^3$. Hr. Berthelot hat die Wärmetönung bestimmt, welche beim Mischen von 4 Vol. NO und 1 Vol. O stattfindet, und hieraus die Bildungswärme von $N_2 O_3$ abgeleitet. Da jedoch diese Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise dissociirt ist, so musste nach dem Versuche das gebildete Anhydrid durch eine verdünnte alkalische Flüssigkeit absorbirt und die Menge Salpetrigsäure-Anhydrid und Salpetersäure bestimmt werden.

Hr. Berthelot fand:



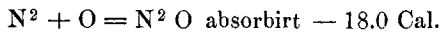
4) Salpetersäureanhydrid $N^2 O^5$.

$N^2 O^5$ (fest) $+ H^2 O = 2 N O^3 H$ (flüssig) entwickelt $+ 2.32 \text{ Cal.}$

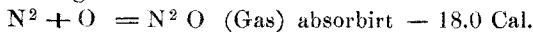
Latente Schmelzwärme — 8.28 Cal. Latente Verdampfungswärme; $N^2 O^5$ (flüssig) absorbirt beim Uebergange in Dampf — 4.84 Cal.

Endlich $N^2 + O^5 = N^2 O^5$ (gasförmig) absorbirt — 45.2 Cal.

5) Stickoxydul. Hr. Berthelot hat für dieses Gas keine direkten Bestimmungen ausgeführt; er nimmt das Mittel der Resultate von Favre und Silbermann und Thomsen an:



Die Bildung aller Oxydationsstufen des Stickstoffs ist daher mit Wärmeabsorption begleitet; aber es lassen sich aus den Zahlenwerthen keine Regelmässigkeiten ableiten.



Hr. Berthelot knüpft hieran interessante Betrachtungen über die Anwendungen der vorstehenden Resultate bei dem Studium der

Pulver und der explosiven Körper und zeigt, dass die für die Verbrennungswärme berechneten Zahlen ziemlich gut mit den beobachteten übereinstimmen. Es ist mir leider nicht möglich, diesen Theil der Abhandlung kurz zusammenzufassen.

Hr. Carnot legt der Academie seine Abhandlung über das neue Wismuthlager in Frankreich vor, und Hr. Bourgoïn berichtet über die Löslichkeit der Bernsteinsäure in Wasser (siehe oben).

Hr. E. Ritter zeigt, dass der von Thenard beschriebene schwarze Phosphor kein reiner Phosphor, folglich keine besondere allotropische Modification des Phosphors ist, sondern dass seine Färbung einer geringen Menge Arsenik zugeschrieben werden muss. Reiner Phosphor zeigt nicht die von Thenard beschriebenen Erscheinungen.

Academie, Sitzung vom 26. Januar.

Hr. Berthelot zeigt die Anwendungen seiner Bestimmungen der Bildungswärme der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs auf einige interessante Reactionen, wie die reciproken Umwandlungen und Zersetzungen der Oxyde des Stickstoffs, die Einwirkung der Metalle auf die Salpetersäure, ihre Umwandlung in Ammoniak, die fünf verschiedenen Zersetzungsweisen des Ammoniumnitrats, die Bildungswärme der Nitate und des Salpetersäurehydrats. Es ist leider unmöglich, eine kurze Analyse der interessanten Abhandlung zu geben.

Die HH. P. und Arn. Thenard haben beobachtet, dass sich das Acetylen unter dem Einflusse der dunkeln elektrischen Entladungen in einen festen, sehr beständigen Körper verwandelt, der selbst von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen wird. Derselbe besitzt die Zusammensetzung des Acetylens und ist wahrscheinlich ein Polymeres desselben.

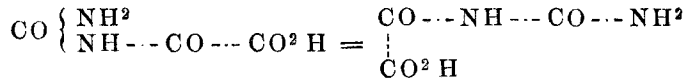
Hr. A. Boutin hat gefunden, dass die verschiedenen Amaranthus-Arten sehr reich an Kaliumnitrat sind, und hat den Gehalt an diesem Salze bestimmt. So enthält z. B. *Amaranthus atropurpureus* bei 100⁰ getrocknet 22.8 pCt. NO³ K.

Hr. Gautier berichtet über die Einwirkung von Jodphosphor PJ² auf Chlorsilber; ich habe dieser Arbeit schon oben erwähnt. Hr. Riban hat die physikalischen Eigenschaften des reinen Terpentins und des Terebens von neuem bestimmt und mit einander verglichen. Dieselben weichen, wenn man das Rotationsvermögen ausnimmt, kaum von einander ab. Terpentinsiedet bei 156⁰.5, besitzt bei 0⁰ eine Dichte von 0.8767, bei 100⁰ von 0.7939, und einen Brechungscoefficienten von 1.4697 für gelbes Licht. Rotationsvermögen = — 40.32. Terebensiedet bei 156⁰, besitzt bei 0⁰ die Dichte 0.8767, bei 100⁰ = 0.7933 und den Brechungscoefficienten 1.4674 für gelbes Licht. Rotationsvermögen = 0. Die Dichte bei anderen Temperaturen

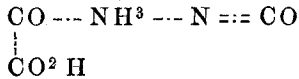
und die Brechungscoefficienten für anderes Licht stimmen ebenfalls überein.

Academie, Sitzung vom 2. Februar.

Hr. E. Grimaux hat zu einer neuen Synthese der Oxalursäure zu gelangen versucht. Betrachtet man die Constitutionsformel dieser Säure



so ersieht man, dass sie zum Cyanat der Oxaminsäure



in demselben Verhältnisse steht, wie Harnstoff zu Ammoniumcyanat. Auf diese Betrachtung liesse sich vielleicht eine Synthese der Oxalursäure gründen; aber statt von der wenig beständigen Oxaminsäure auszugehen, hat Hr. Grimaux ihren Aether, das Oxamethan $\text{CO} \text{---} \text{NH}^2$ \vdots $\text{CO}^2 (\text{C}^2 \text{H}^5)$, gewählt und in diesen Körper in geschmolzenem Zustande Cyansäuredämpfe eingeleitet. Die Masse verdickt sich und wird zuletzt fast ganz fest; man löst sie in kochendem Wasser und erhält beim Erkalten schöne, feine Nadeln eines Körpers, der in der That die Zusammensetzung des Oxalursäureäthers besitzt. Wie aber aus dem Folgenden hervorgeht, ist die neue Substanz nur damit isomer und muss als Cyanat oder wahrscheinlicher als Cyanurat des Oxamäthans $\text{C}^3 \text{O}^3 \text{N}^3 \text{H}^3 (\text{C}^4 \text{O}^3 \text{NH}^7)^3$ angesehen werden. Der wahre Oxalursäureäther, den man leicht durch Einwirkung von Jodäthyl auf Silberoxalurat erhält, krystallisirt ebenfalls in feinen Nadeln, die unter dem Mikroskop sehr den Nadeln der neuen Verbindung gleichen, aber in Masse gesehen einen Seidenglanz darbieten, der dem anderen Körper fehlt. Ferner wird seine wässrige Lösung durch Ammoniak nicht getrübt, während die neue Substanz damit Oxamid erzeugt. Barytwasser giebt ebenfalls keinen Niederschlag mit Oxalursäureäther, während das Oxamethancyanurat mit demselben Reagens unlösliches Bariumcyanurat liefert.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 6. Februar.

Hr. Terreil theilt der Gesellschaft seine Versuche über die Einwirkung von Kalium- und Natriumcarbonat auf Schwefelantimon und über die Bedingungen der Kermes-Bildung mit; ich habe dieser Arbeit schon erwähnt.

Hr. Grimaux bespricht die Einwirkung von Cyansäure auf Oxamethan, und Hr. Riban giebt die Resultate, welche er bei einer

vergleichenden Bestimmung der physikalischen Eigenschaften des Terpentins und des Terebens erhalten hat (siehe oben).

Hr. Schützenberger hat früher festgestellt, dass bei der Sauerstoffabsorption durch Hefe ein grosser Theil der letzteren löslich wird, und dass die Lösung alsdann Tyrosin, Leucin und Creatin enthält (diese Berichte VI, S. 1477). Hr. Schützenberger hat nun gefunden, dass sich dieselben Produkte beim Verweilen der Hefe in Wasser bei 35° bilden können, und dass dieselben von einer Verwandlung der eigenen Hefesubstanz, ohne geringsten Fäulnisvorgang, herstammen. 100 Theile Hefe enthielten 29–39 Th. Trockensubstanz, nach gutem Waschen mit viel kaltem Wasser lieferten sie nur noch 21–22 Th. Trockensubstanz; liess man nun diese gewaschene Hefe in Wasser von 35° verweilen, so löste sich von neuem ein sehr bedeutender Theil, denn der Rückstand repräsentirte nur noch 12–13 Th. Trockensubstanz. Die so veränderte Hefe hat ihre Wirksamkeit auf Zuckerlösungen nicht verloren und ist noch vollkommen fähig, Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu zerlegen.

Die wässrige Flüssigkeit, in der die Hefe verweilt, liefert beim Abdampfen einen braunen Rückstand von sehr complexer Zusammensetzung. Er enthält bedeutende Mengen löslicher Phosphate, Leucin, Xanthin, Guanin, Hypoxanthin, Sarcin, Tyrosin und einen gummiartigen Körper, der alle Eigenschaften des gewöhnlichen Gummis darbietet und bei der Oxydation Schleimsäure liefert.

Das Leucin scheint mit dem Pseudoleucin von Hesse identisch zu sein, denn es enthält 2–3 pCt. Schwefel. Hr. Schützenberger hat versucht, nach dem Verfahren von Gorup-Besanez durch Erhitzen mit einer Lösung von Bleioxyd in Kalilauge den Schwefel zu entfernen; es ist ihm aber nicht gelungen, denselben vollständig abzuscheiden, sondern er hat den Schwefelgehalt nur herabdrücken können. Hr. Schützenberger glaubt nichtsdestoweniger, dass das Pseudoleucin nur ein Gemenge von Leucin mit einem schwefelhaltigen, sehr hartnäckig anhängenden Körper ist.

64. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2137. J. Dale, Manchester. „Gewinnung alkalischer Oxalate.“

Datirt 17. Juli 1872.

Die Eigenthümlichkeit dieses Verfahrens besteht darin, dass der zur Verwendung kommende Sägestaub mit einer heissen wässrigen Lösung von Natron oder Kali behandelt wird, bevor man ihn in der gewöhnlichen Weise mit Aetzalkalien behufs Bildung von Oxalsäure erhitzt. Die vorläufige Behandlung dient zum Fortschaffen der meisten in der Cellulose vorkommenden Unreinigkeiten.