

Sitzung vom 27. Juni.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Nach Genehmigung des Protokolls der letzten Sitzung werden zu auswärtigen Mitgliedern gewählt:

Die Herren

W. Ahrens, Dr. phil., Osterode a. H.

P. Audouin, Ingenr. de la compagnie de gaz, Amsterdam.

B. Bornträger, Fabrikant, Osterode a. H.

Joh. Dorn, Dr. phil., Ravensburg bei Bonn.

Theophil Engelbach, Professor, Bonn.

Ernst Fischer, stud. chem., Leipzig.

F. Goppelsroeder, Professor, Basel.

Carl Gundelach, Dr. phil., Fabrikdirector, Mannheim.

de Haen, Dr. phil., Fabrikbesitzer, List bei Hannover.

Ad. Prinzhorn, Assist. am Labor. der polyt. Schule, Hannover.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

G. Hinrichs: Contributions to molecular science, No. 3, 4.

A. Scheurer-Kestner: Recherches sur les produits gazeux de la combustion de la houille.

Bericht über die siebente Versammlung des Vereins für Mineralöl-Industrie zu Halle a. S.

Bulletins de l'académie royale de Belgique, t. XXVII und XXVIII (mit dem Vorschlage des Austausches gegen die „Berichte“).

Mittheilungen.

176. Fr. L. Sonnenschein: Bemerkungen über einige Cerverbindungen.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die Verbindungen der Cer-Metalle sind mehrfach Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen. Meistens war hierbei das Bestreben darauf gerichtet, die drei so nahe verwandten und sich begleitenden Verbindungen von Cer, Lathan und Didym von einander zu trennen und das Atomgewicht der darin enthaltenen Metalle zu bestimmen.

Es sind namentlich die Arbeiten von *Marignac*, *Beringer*, *Hermann*, *Rammelsberg*, so wie die von *Holtzmann* und *Bunsen* hier zu erwähnen.

Auch wurden vor einigen Jahren in meinem Laboratorium einige Arbeiten über diesen Gegenstand ausgeführt, die Darstellung einer Reihe neuer Doppelsalze vorzüglich bezweckend, welche in einer Dissertation niedergelegt wurden. *)

In Verfolg dieser von mir neuerdings wieder aufgenommenen Arbeit ist meine Aufmerksamkeit wiederum auf Wahrnehmungen gelenkt worden, an welche zu erinnern, ich mir hier erlauben zu dürfen glaube.

Zuerst erscheint es auffallend, dass der *Cerit*, im gepulverten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure angerührt und erhitzt, beim nachherigen Behandeln mit Wasser sehr stark Wasserstoff entwickelt und dass diese Gasentwicklung sich wiederholt, wenn das einmal schon mit Schwefelsäure behandelte Mineral nach längerem beinahe einem Jahr langen Liegen, einer erneuten Behandlung mit der Säure und Wasser unterworfen wird.

Zur Aufklärung dieser Erscheinung kann der Umstand nicht beitragen, dass in dem *Cerit* *Eisenoxydul*, *Kupfer*, *Molybdän* und *Wismuth*-Verbindungen als accessorische Bestandtheile mit vorkommen. In einer hierüber sich entspinrenden Discussion sprach *Hr. Rammelsberg* die Ansicht aus, dass durch das Zerkleinern des sehr harten Minerals im eisernen Mörser metallisches Eisen abgerieben und in das Mineral-Pulver gelangt sein könne und führte auch noch an, dass man in dem *Basalt* metallisches Eisen ebenfalls gefunden habe.

Diesem gegenüber erscheint es nicht recht wahrscheinlich, dass eine so grosse, der Wasserstoff-Entwicklung entsprechende, Menge Eisen sich aus dem Mörser losgelöst habe, oder in dem etwa dem Mineral eingesprengten *Basalt* enthalten gewesen sei. Ich neige mich der Ansicht zu, dass in Contact mit starken Säuren die niedrigen Oxyde des *Cerits* theilweise sich auf Kosten des Wassers höher oxydiren, worüber jedoch noch speciellere Versuche zu entscheiden haben.

Bei der grossen Energie, mit welcher sich das *Cer* partiell mit dem Schwefel verbindet, ist die Leichtigkeit, mit welcher das gebildete Sulfuret im Gegensatz hierzu den Schwefel wieder abgibt und unter Umständen sich oxydirt, ebenfalls bemerkbar.

Das nach der von *Bunsen* und *Holtzmann* angegebenen Methode von *Lanthan* und *Didym* getrennte *Ceroxyduloxyd* zeichnet sich durch seine grosse Fähigkeit aus, auf andere Körper oxydierend zu wirken. Diese grosse Oxydirungs-Fähigkeit steht nicht sowohl mit der in der Verbindung enthaltenen Menge des Sauerstoffs als mit dessen

*) *Dr. Lange*, über einige neue Cerverbindungen.

allotropischem Zustande im Zusammenhang. Bekanntlich übersteigt die im Ceroxyduloxyd vertretene Menge Sauerstoff die in einer grossen Klasse sehr träge wirkender Oxyde, nach der allgemeinen Formel M_3O_4 enthalten, nicht; es ist der eigenthümliche Zustand grosser Aktivität des als Ozon in diesem Oxyd vorkommenden Sauerstoffs, worauf die erwähnte energische Oxydationsfähigkeit derselben beruht. Wird das Ceroxyduloxyd mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so entwickelt sich der Geruch nach Ozon, dessen Gegenwart auch noch durch die bekannten Reactionen auf das Unzweifelhafteste sehr leicht nachweisbar ist.

Das Oxyd bildet mit Schwefelsäure eine braunrothe Lösung, die sich sehr gut statt des sonst üblichen Chamaeleons zum Titriren des Eisens eignet, indem sie sehr constant ist und ihren Titer bei gehöriger Aufbewahrung nicht ändert, ausserdem die Umänderung der braunrothen Färbung in eine hell lachsrothe die Beendigung der Oxydation deutlich markirt. Auch lässt sich eine solche Lösung sehr gut zum Zerstören des bei vielen chemischen Operationen lästigen Schwefelwasserstoffs verwenden.

Schliesslich will ich hier auch noch erwähnen, dass das Ceroxyd ein sehr vorzügliches Reagens auf Strychnin bildet. Auf diese für forensische Fälle sehr wichtige Thatsache habe ich das ärztliche Publikum in einem kleinen, in der klinischen Wochenschrift in diesen Tagen erschienenen Aufsatz, schon aufmerksam gemacht.

Wird nämlich Strychnin mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und dann zu diesem Gemenge etwas Ceroxyduloxyd gerührt, so entsteht eine schöne blaue Färbung, wie sie unter gleichen Umständen auch durch Kaliumbichromat hervorgebracht wird. Sie ist jedoch bei gleicher Intensität viel beständiger, so dass, in einer Zeit, in welcher die Chromreaction längst verschwunden ist, die durch Ceroxyd hervorgebrachte noch deutlich erkannt werden kann. Diese blaue Färbung geht allmählig in Kirschroth über und bleibt dann mehrere Tage unverändert. An Empfindlichkeit steht diese Reaction der durch Chrom nicht nach, sondern übertrifft dieselbe auch noch in dieser Beziehung, indem 0,000 001 Gramm Strychnin noch deutlich erkannt werden kann.

Andere Pflanzenbasen verhalten sich entschieden anders, und können zu keinem Irrthum Veranlassung geben. So färben sich z. B. unter gleichen Umständen:

Brucin, orange, und bleibt schliesslich gelb.

Morphin, braunolivengrün, bleibt schliesslich braun.

Narcotin, braunkirschroth, bleibt schliesslich kirschroth.

Codein, olivengrün, bleibt schliesslich braun.

Chinin, blassgelb.

Cinchonin, bleibt farblos.

Thein, bleibt farblos.

Veratrin, röthlich braun.

Atropin, missfarben gelblich braun.

Solanin, anfangs gelb, schliesslich bräunlich.

Emetin, braun.

Colchicin, zuerst grün, dann schmutzig braun.

Anilin, erst nach längerer Einwirkung von den Rändern aus blau.

Coniin, hellgelb.

Piperin, färbt die Schwefelsäure blutroth und wird durch Ceroxyd dunkelbraun, fast schwarz.

Die weiteren Resultate der fortgesetzten diesen Gegenstand betreffenden Untersuchungen werden später mitgetheilt werden. —

177. C. Graebe und C. Liebermann: Ueber Anthrachinon.

(Vorgetragen von Hrn. C. Liebermann.)

In der Sitzung vom 11. April 1870 haben wir gelegentlich eines Vortrages über Fabrication von künstlichem Alizarin, und zwar nur mündlich erwähnt, dass Anthrachinon, obwohl sehr indifferent gegen Kali, dennoch bei längerem Schmelzen damit auf 250^o angegriffen würde. Wir haben damals keine näheren Angaben gemacht, weil wir uns vorgesetzt hatten, diese Reaction genauer zu studiren. Da nun aber, wie u. A. die Abhandlung von Wartha (d. Ber. III. 545) zeigt, sich Andere nicht nur technisch, sondern auch wissenschaftlich mit der von uns begonnenen und noch nicht völlig abgeschlossenen Arbeit beschäftigen, so sehen wir uns zur kurzen Mittheilung der folgenden Beobachtungen gezwungen, deren weitere Ausarbeitung wir uns vorbehalten.

Erhitzt mau Anthrachinon und Kali in einer Silberschale auf 250^o, so wird die Masse bald blau, als ob sie Alizarin enthielte, fügt man aber Wasser zu dieser Schmelze hinzu, so entfärbt sich die Lösung, und man erhält fast nur Anthrachinon, welches sich in Flocken abscheidet. Bei lange fortgesetzter Einwirkung wird das Chinon stärker angegriffen; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich alsdann das unzersetzte Anthrachinon ab, auf Zusatz von Säure zur filtrirten Lösung zeigt sich ein reichlicher farbloser Niederschlag, der mit Wasserdämpfen übergeht, und nur eine Spur eines bräunlichen Farbstoffs (Alizarin?) hinterlässt. Die im Verhältniss zum zersetzten Anthrachinon in sehr bedeutender Menge abgeschiedene Säure ist Benzoesäure, deren Bildung als einziges Spaltungsproduct des Anthrachinons darum interessant ist, weil sie es sehr wahrscheinlich macht, dass das Molecül des Anthrachinons in dieselben gleichen Hälften zerfällt, aus denen das Anthracen bei seiner Synthese aus Benzylchlorid entsteht.