

die Paraverbindungen am schwierigsten zu verflüchtigen, die Metaverbindungen am leichtesten; ähnliche Verhältnisse finden in Bezug auf Löslichkeit statt.

Die obige Zusammenstellung fällt fast ganz mit dem Theil der von V. Meyer gegebenen Tabelle überein, welcher die aufgezählten Substanzen enthält. Nur das Bibrombenzol rechnet V. Meyer, seiner Ueberführung in Terephtalsäure zufolge, mit dem Binitrobenzol in ein und dieselbe Reihe, obgleich es aus dem Orthobromnitrobenzol durch die Griess'sche Reaction dargestellt worden ist und man durch dieselbe Reaction aus dem Binitrobenzol ein anderes, das Parabromnitrobenzol, erhalten hat. Aehnliche und noch grössere Widersprüche zeigen sich, wenn man auch die von V. von Richter ausgeführten Umwandlungen von zweifach substituirtten Benzolen in Monoderivate der Benzoesäure mit in den Kreis der Betrachtung zieht. Wir sind daher der Ansicht, dass alle Reactionen, bei denen Säuren gebildet werden, mit besonderer Vorsicht zu Ortsbestimmungen benutzt werden müssen.

Gelegentlich der eben erwähnten Versuche wollen wir noch mittheilen, dass wir schon vor längerer Zeit die Bildung von zwei verschiedenen Binitrobrombenzolen beim Nitriren von Brombenzol mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure beobachtet haben. Auch hier scheint Wärme die Bildung der zweiten Modification zu begünstigen. Da es möglich war, dass das zweite Dinitrobrombenzol sich leichter aus dem einen oder andern Mononitrobrombenzol erhalten lassen konnte, so haben wir Ortho- und Metanitrobrombenzol mit Schwefelsäure und Salpetersäure nitriert. Beide liefern in der Kälte nitriert nur das eine schon länger bekannte Dinitrobrombenzol, ohne irgend erhebliche Mengen einer zweiten Modification und nur bei Anwendung von Wärme erhält man aus beiden neben dem gewöhnlichen ein zweites Dinitrobrombenzol in geringer Menge.

Correspondenzen.

38. E. Gerstl, aus London am 17. Februar.

Aus den zwei vorletzten Sitzungen der Chemischen Gesellschaft sind die folgenden Mittheilungen zu berichten:

Hr. D. Howard: „Ueber Chinicin und Cinchonin“. Im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Alkaloide der Cinchonarinde hat der Verfasser gefunden, dass die von ihm bei einer frühern Ge-

legenheit beschriebene Base*) identisch mit Pasteur's Chinicin ist. Er bereitete die Base und einige ihrer Salze sowohl aus Chinin als auch aus Chinidin und konnte keinerlei Unterschied zwischen den beiden wahrnehmen. Die Chlorplatinverbindung, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, das oxalsaure Salz, $2(C_{20}H_{24}N_2O_2) \cdot C_2H_2O_4 + 9H_2O$ und das weinsaure krystallisiren sehr schön, alle andern aber schwierig. Cinchonin und seine Salze sind sehr ähnlich dem Chinicin und dessen Verbindungen, und die Base ist dieselbe, gleichviel ob sie aus Cinchonin oder Cinchonidin bereitet worden. Die alkoholische Lösung von Chinicin und die von Cinchonin drehen den polarisirten Strahl nach rechts, letztere mehr als erstere.

In derselben Sitzung zeigte Prof. Odling ausgezeichnete Präparate einiger sehr seltener Metalle, wie Indium, Beryll, Zirkon u. a. aus Dr. Schuchardt's Fabrik in Görlitz.

Hr. W. A. Tilden: „Ueber Aloïn“. Durch Behandeln von Aloïn mit chlorsaurem Kali und Salzsäure — eine Methode, die Stenhouse beim Chloriren des Orcins mit Erfolg angewendet hat — wurde ein krystallisirbares Chlorsubstitutionsproduct von der Zusammensetzung $C_{17}H_{18}Cl_3O_7 + 3H_2O$ erhalten. Es ist leichter löslich in Wasser als der entsprechende Bromkörper, krystallisirt in langen, gelben, seideglänzenden Nadeln, und giebt beim Behandeln mit Salpetersäure und Silbernitrat, Oxal- und Pikrin-, aber keine Chrysaaminsäure, während Aloïn in solchem Falle nebst den erstern Säuren eine reiche Ausbeute von Chrysaaminsäure liefert. Die Reactionen des Aloïns sowohl, als auch seiner Brom- und Chlorabkömmlinge besitzen große Analogie zu denen des Orcins.

Hr. Dr. Wright: „Ueber das Verhältniss der atomistischen Hypothese zu der symbolischen Ausdrucksweise chemischer Thatsachen“. Es war dies eine klare, übersichtliche Darlegung der Thatsachen und Erscheinungen, auf die sich die heutige Anschauungsweise in der Chemie gründet und hatte zum Zwecke die Ueberflüssigkeit der atomistischen Hypothese zu beweisen, — alle chemischen Veränderungen und die Ergebnisse derselben liessen sich begreifen und erklären ohne jedwede Beihülfe obiger Hypothese. Die hervorragende Stelle, welche man in Lehrbüchern und Vorträgen der Atomtheorie zuweist, gebe zu sehr irrthümlichen Begriffen seitens der Lernenden Veranlassung.

Am vorgestrigen Versammlungsabende brachte Prof. Roscoe die Resultate seiner jüngsten Arbeiten über Wolfram und einige seiner Verbindungen zu unserer Kenntniss. Ueber das Aequivalentgewicht des Metalles, sowie über die Constitution seiner Verbindungen existirten, wie bekannt, verschiedene Meinungen. Persoz verwarf

*) Diese Berichte, IV, 180.

die Zahl 184 und adoptirte 153 als Aequivalent des Elementes, und, anstatt sein höchstes Oxyd WO_3 zu formuliren, erklärte er es für ein Pentoxyd; als solches stellte er das Metall in die Arsengruppe. Allein die experimentellen Beweise waren ungenügend für diese Ansicht, und die Uebereinstimmung der spec. Wärme des Elementes mit der ältern Aequivalentzahl war geradezu widersprechend. Debray's Bestimmung der Dampfdichte des Wolfranchlorides wies ebenfalls auf die Richtigkeit der frühern Daten. Prof. Roscoe's Untersuchungen entscheiden nun die bestrittenen Punkte und werfen Licht auf die bisher weniger bekannten Eigenschaften der Wolframverbindungen. Der Verfasser stellte sich vor Allem das reine Metall dar. Das sogenannte reine wolframsaure Natron des Handels wurde in das Ammonsalz verwandelt, dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren ganz rein gemacht, daraus die Wolframsäure abgeschieden, und die letztere zum Metalle reducirt. Sein spec. Gewicht bei 12° ist 19.261 und sein Atomgewicht als Mittel vieler Bestimmungen 184.04.

Hexachlorwolfram, WCl_6 , präparirte Prof. Roscoe durch Erhitzen des Metalles in einem Strome trockenen, luftfreien Chlores; werden Feuchtigkeit oder Luft nicht ausgeschlossen, so bildet sich gleichzeitig rothes Oxychlorid, das vom Hexachlorid nicht leicht getrennt werden kann. Das Metall fängt Feuer im Chlorstrome schon bei mässiger Hitze, und ein körniges Sublimat dunkelvioletter Krystalle, das in grösseren Mengen sich als eine schwarzrothe Flüssigkeit ansammelt, zeigt sich in der Röhre. Um dieses Product rein zu erhalten muss es mehrere Mal in einer Chloratmosphäre destillirt und schliesslich im Wasserstoffstrome rectificirt werden. Die violetten Krystalle zerfallen beim Abkühlen zu Pulver, ohne weitere Veränderung, wenn dies feste Hexachlorid rein ist; doch die geringste Beimischung von Oxychlorid veranlasst die Absorption von Feuchtigkeit aus der Luft unter Entwicklung von Salzsäurewolken. Das reine WCl_6 wird nur sehr langsam von kaltem Wasser angegriffen, aber wenn es Spuren von $WOCl_4$ enthält, so wird es unmittelbar in eine grüne Sauerstoffverbindung zerlegt. Es ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, aus dem es in hexagonalen Tafeln herauskrystallisirt. Die Bestimmung des Schmelzpunktes ist etwas schwierig, da das Flüssigwerden allmählig stattfindet, und die mindeste Beimischung einer Unreinigkeit den Schmelzpunkt bis auf 180° herabdrückt, welche Zahl von ältern Beobachtern als der Schmelzpunkt des Hexachlorides angegeben wurde. Hr. Prof. Roscoe fixirt den Schmelzpunkt auf 275° (corrigirt) und den Erstarrungspunkt 270° (corrigirt). Die Dampfdichtebestimmung wurde im Schwefeldampf bei 440° und im Quecksilberdampf bei 350° vorgenommen. Das Mittel dreier Versuche bei 440° war 168.8, das Mittel zweier Versuche bei 350° war 190.6. Dies deutet wohl eher auf Dissociation, als dass, wie Persoz ver-

muthete, das Atomgewicht unrichtig sei. Dass wirklich Dissociation stattfindet, wurde durch ein directes Experiment nachgewiesen. Das Hexachlorid wurde mehrere Stunden lang in einem nach aufwärts gerichteten Destillirapparate unter Durchleiten eines Stromes trockener Kohlensäure erhitzt, — es zeigte sich eine fortwährend vor sich gehende Entwicklung von Chlor. Pentachlorwolfram in gleicher Weise behandelt erleidet keine solche Zersetzung.

Durch Reduction des Hexachlorides mittelst Wasserstoffs, und wiederholte Destillation des dabei erhaltenen Produktes im Hydrogenstrome erhält man lange, schwarze, glänzende Nadeln, reines Pentachlorid, welches, wenn zu Pulver zerrieben, eine dem mangan-sauren Kali ähnliche dunkelgrüne Farbe besitzt. Die Krystalle sind sehr hygroskopisch; bei Behandlung derselben mit grössern Mengen Wassers erhält man eine olivengrüne Lösung, obgleich der grösste Theil des Pentachlorides in das blaue Oxyd und in Salzsäure übergeht. Wolframpentachlorid schmilzt bei 248° , erstarrt bei 242° und siedet bei 275.6° (corr.). Das Mittel dreier Dampfdichtebestimmungen im Schwefeldampf (440°) war 186.2; die theoretische Zahl ($H = 1$) ist 180.7. Das Molekül des Pentachlorides enthält somit ein Atom ($W = 184$) Metall.

Das Wolframtetrachlorid, WCl_4 , bleibt als fester Rückstand, wenn man Hexachlorid, oder ein Gemenge von Hexa- und Pentachlorid in einem Wasserstoff- oder Kohlensäurestrome destillirt. Es ist ein lockeres, graubraunes, krystallinisches Pulver, sehr hygroskopisch, wird durch kaltes Wasser in ein braunes Oxyd und Salzsäure zerlegt, verflüchtigt sich nicht und schmilzt nicht unter gewöhnlichem Drucke, zerfällt aber beim Erhitzen in Pentachlorid und in Dichlorid. Erhitzt im Wasserstoffstrome bis zum Schmelzpunkte des Zinks liefert das Tetrachlorid metallisches Wolfram.

Das Dichlorid, WCl_2 , entsteht, wie eben bemerkt worden, beim mässigen Erhitzen des Tetrachlorides; es kann aber auch durch Reduction des Hexachlorides bei sehr hohen Temperaturgraden dargestellt werden. Es erscheint als graues, glanzloses, nichtkrystallinisches Pulver, das, der Luft ausgesetzt, sich bald ändert, und durch Wasser, unter Entwicklung von Wasserstoff in braunes Oxyd umgewandelt wird.

Verschiedene Versuche, die fehlenden Chloride WCl_3 und WCl zu bereiten, blieben fruchtlos.

Die Oxychloride, $WOCl_4$ und WO_2Cl_2 , des Wolframs sind bereits gut untersucht worden; dessen ungeachtet zweifelt Persoz an der Existenz derselben, und auch Debray hat Zweifel, in Folge der abnormalen Dampfdichtezahl, die er für das Monooxychlorid erhalten. Man gewinnt diese letztere Verbindung in rubinrothen Nadeln beim Durchleiten von Chlor und Dampf eines Wolframchlorides über das erhitzte Oxyd oder Oxychlorid desselben Metalles.

Die Krystalle schmelzen bei 210.4° , erstarren bei 206.7° ; die geschmolzene Masse kocht bei 227.5° (corr.). Debray fand 148 für die Dampfdichte dieses Körpers, während die theoretische Zahl 171 ist; Hr. Prof. Roscoe's Experimente ergaben ein mit der letztern Zahl übereinstimmendes Resultat.

Das Dioxychlorid stellt man am besten dar durch Erhitzen des braunen Dioxydes im Chlorstrome. Es bleibt bei 440° noch flüssig, — somit konnte seine Dampfdichte nicht bestimmt werden.

Bromdämpfe wirken rasch ein auf erhitztes Wolfram. Beim Behandeln des Metalles mit Ueberschuss von Brom, wird kein Hexabromid, sondern nur das Pentabromid gebildet. Die dunklen, metallisch-glänzenden Krystalle schmelzen bei 276° , erstarren bei 273 , und kochen im geschmolzenen Zustande bei 333° (corr.). Durch Wasser wird es in das blaue Oxyd und in Bromwasserstoffsäure zerlegt. Erhitzt auf 350° in Wasserstoff, liefert es einen Körper, der sehr wahrscheinlich WBr_2 ist, der sich aber ungemein rasch zersetzt, und ein schwarzes Pulver, das Dibromid hinterlässt.

Die zwei Oxybromide des Wolframs, $WOBr_4$ und WO_2Br_2 , bilden sich gleichzeitig beim Erhitzen eines Gemenges von zwei Theilen Wolframdioxyd und einem Theile Metall in Brom. Das Monoxybromid kann durch Sublimiren bei gelindem Erwärmen vom Dioxybromid, das zurückbleibt, getrennt werden. Beim Erhitzen bis auf Rothgluth verflüchtigen sich auch die Krystalle des Dioxybromides, und zwar ohne vorher zu schmelzen. Das Monoxybromid schmilzt bei 277° , kocht bei 327.5° , und wird durch Wasser leicht zersetzt; die andere Verbindung wird von Wasser nicht angegriffen.

Eine Jodverbindung, WJ_2 , wird erhalten beim Erhitzen von Wolfram in Joddampf und Kohlensäure bis auf Rothgluth. Sie ist unschmelzbar und kann ohne Zersetzung nicht sublimirt werden.

30. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1278. F. J. Cheesbrough, Liverpool. (Für G. Gray, Boston, Ver. Staaten.) „Selbstgährendes Mehl“. Datirt 12. Mai 1871.

Die Darstellungsweise ist dieselbe, wie die in Pat. 916/1871 beschriebene. Siehe diese Berichte IV. Jahrg. S. 936.

1299. W. H. Balmain, St. Helen's bei Liverpool. „Reinigung von Natronsalzen.“ Datirt 13. Mai 1871.

Die Erfindung gründet sich auf die Beobachtung, dass zweifach-kohlensaures Natron in gesättigten Lösungen von Kochsalz oder von schwefelsaurem Natron oder von einer Mischung der Beiden, so gut