

Für die Bibliothek ist eingegangen:

- 1) Gmelin-Kraut: Anorganische Chemie. 7. u. 8. Lieferung. Vom Verfasser.
- 2) Neues Handwörterbuch der Chemie. 9. Lieferung. Von der Verlagsbuchhandlung.
- 3) *Campani Lavori di Chimica Agraria Ao 1872.*
- 4) Lorscheid: Aristoteles' Einfluss auf die Entwicklung der Chemie.
- 5) Lorscheid: Lehrbuch der Anorganischen Chemie.
- 6) Fischer: Leitfaden der Chemie und Mineralogie.
- 7) *Revue Scientifique* No. 34.

Mittheilungen.

54. Mittheilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

(Eingegangen am 12. Februar.)

I. Ueber Selensäure und ihre Salze von Dr. von Gerichten.

Von Hrn. Prof. Dr. Hilger veranlasst, untersuchte ich die Darstellungsmethoden der Selensäure und fand die Methode von Mitscherlich immer noch als die beste, wenn man kleine Abänderungen anbringt, und zwar kann ich folgendes Verfahren, das ich nach allen Richtungen geprüft, und das sich als praktisch bewährt hat, empfehlen: Das Selen, ob rein, ob schwefelhaltig, wird durch Salpetersäure zu seleniger Säure oxydirt. Hierauf Zusatz von Kali und Einleiten von Chlor bis zur vollständigen Oxydation zu Selensäure, Fällen derselben als Barytsalz und Zersetzen des letztern mit wenig Ueberschuss von kohlen-saurem Kali in der Kälte. Versuche haben mir bewiesen, dass der selensaure Baryt durch kohlen-saures Kali ziemlich vollständig oder vielmehr für diesen Zweck zur Genüge zersetzt wird, obwohl die Umsetzung, wie H. Rose¹⁾ ganz richtig bemerkt, nicht so vollständig ist, wie sie quantitative Genauigkeit erfordern dürfte. So geben 24,23 Gr. selensauren Baryt nach dem Behandeln mit kohlen-saurem Kali und Wiederausfällen des erstern aus der vorher natürlich mit Salpetersäure neutralisirten Lösung durch Chlorbaryum 23.81 selensauren Baryt; 0,64 Gr. selensauren Baryts gemengt mit 0.78 Gr. schwefelsauren Baryts gaben nach dem nämlichen Verfahren wieder 0,59 Gr. selensauren Baryts. Man sieht, diese Trennungsmethode der Selensäure von Schwefelsäure ist in unserem Falle immer noch dem Zwecke entsprechend. Das so erhaltene selensaure und kohlen-

¹⁾ Fresenius Zeitschrift I, 73.

saure Kali wird zur Neutralisation des letztern mit Salpetersäure behandelt und die Selensäure sodann mit Bleisalz gefällt und das selensaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt, oder es kann die Methode von v. Hauer¹⁾ angewendet und auf das selensaure Cadmiumoxyd ausgegangen werden. Jedoch bemerke ich gegen Wohlwill²⁾, dass beim längeren Behandeln mit Schwefelwasserstoff das selensaure Bleisalz vollständig zersetzt wird, dagegen das Kupfersalz zwar ebenfalls vollständig zerlegt wird, das resultirende Schwefelkupfer aber nicht ohne Oxydation ausgewaschen werden kann, was H. Topsöe³⁾ zuerst gegen die Methode von Wohlwill bemerkt.

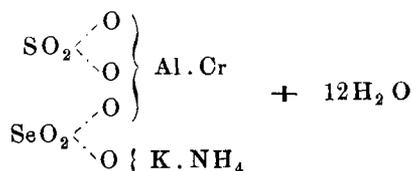
Die selensauren Salze sind, wie bekannt, im Allgemeinen mit den schwefelsauren, chromsauren und mangansauren isomorph, und ebenso sollten sie es sein mit den molybdaensauren, wolframsauren, eisen-sauren etc. entsprechend der allgemeinen Formel $(H_2) MRO_4$.

Diesen Isomorphismus der selensauren Salze mit den schwefelsauren nachzuweisen, gab zu einer Zeit, als der Chemiker den genau gekannten Gesetzen des Homöomorphismus mit mehr Recht Achtung zollte, als der heutige Chemiker den unsicheren Andeutungen einer sogenannten Werthigkeit, wohl den ersten Impuls zur genaueren Untersuchung der selensauren Salze, und so hatte denn auch Mitscherlich selber schon in dieser Richtung den beiden späteren Forschern von Hauer und Wohlwill vorgearbeitet.

In neuester Zeit hat H. Topsöe³⁾ die selensauren Salze und insbesondere Doppelsalze einer genauen krystallographischen Untersuchung unterworfen, und so war mein Augenmerk denn gerichtet auf die Erforschung der Mischlingssalze der ganzen isomorphen Säure-reihe, und zwar wurden zuerst die schwefelselensauren und die selen-schwefelsauren Doppelsalze, sowohl der Alaungruppe als der Gruppe mit der allgemeinen Formel $m_2 RO_4 + MRO_4 + 6H_2O$ dargestellt und genauer untersucht.

So wurden dargestellt und einer genauen chemischen und kry-stallographischen Analyse unterworfen:

I. Die schwefelselensauren Alaune der Formel



¹⁾ Wien. acad. Sitzungsber. 39, 399. J. B. 1860, 85.

²⁾ Inauguraldissert. Göttingen 1860. Ann. d. Ch. & Pharm. 114, 169. J. B. 1860. 90, 89.

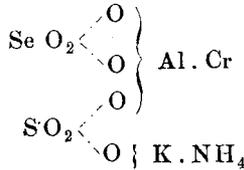
³⁾ Kryst. Kem. Unders. ov. de selens. Salte. Kopenhagen 1870. Inaugural-dissert. 5. Tidsskr. for Chem. og Phys. 1870, 9, 245.

Dargestellt durch einfaches Mischen der Lösungen der entsprechenden Salze, ergab die Analyse der wasserhellen nach der hexaedrischen Axe verkürzten Octaeder folgendes Resultat:

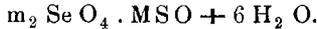
	Berechnet.	Gefunden.
SO ₃	24.09	23.81
SeO ₃	12.78	12.95
HO	43.37	43.41
KO	9.45	9.87
Al ₂ O ₃	10.31	9.84

Ebenso wurde ein Salz erhalten, in dem die Schwefelsäure des Kali beim gewöhnlichen Alaun nur theilweise durch Selensäure ersetzt war:

II. Die selenschwefelsauren Alaune der Formel



III. Die schwefel-selensauren Doppelsalze der Formel



Das schwefel-selensaure Nickeloxydul-Kali wurde durch Mischen der betreffenden Lösungen von schwefelsaurem Nickel und selensaurem Kali in prächtig grünen Krystallen des monoklinen Systems dargestellt. Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
SO ₃	16.52	16.63
SeO ₃	26.30	26.84
HO	22.29	22.26
KO	19.45	20.19
NiO	15.44	14.81

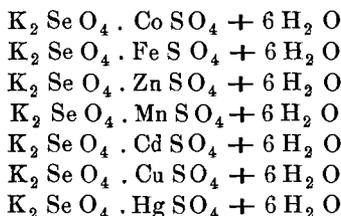
Die krystallographische Untersuchung ergab:

$$\begin{aligned} \infty \text{P} : \infty \text{P} &= (110 : \bar{1}10) 106^\circ 32' (110 : \bar{1}\bar{1}0) 73^\circ 28' \\ \text{OP} : \infty \text{P} &= (110 : 001) 78^\circ 3' (110 : 00\bar{1}) 101^\circ 57' \\ \text{OP} : \text{P} \infty &= 154^\circ 26'. \text{OP} : 2 \text{P} \infty = 117^\circ 46' \\ a c &= 75^\circ 7'. \text{spec. Gew.} = 2.34. \text{sp. Vol.} = 103.5. \end{aligned}$$

Das Krystallwasser geht bei 140° vollständig fort, bei 100 bis 110° ist ein Gewichtsverlust von 18 pCt, etwa zu bemerken.

Ferner wurden dargestellt und derselben Untersuchung unterworfen und als isomorph befunden mit den entsprechenden rein selen-

oder rein schwefelsauren Doppelsalzen folgende schwefel-selensauren Doppelsalze:



IV. Die selenschwefelsauren Doppelsalze der Formel



Selenschwefelsaures Kupferoxydkali in schönen hellblauen monoklinen Combinationen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
SeO ₃	26.05	25.74
SO ₃	16.36	16.79
HO	22.09	22.41
KO	19.26	—
CuO	16.24	—

Die krystallographische Untersuchung ergab:

$$\begin{aligned} \infty \text{P} : \infty \text{P} &= (110 : \bar{1}10) 108^\circ (110 : \bar{1}\bar{1}0) 72^\circ \\ \text{OP} : \infty \text{P} &= (110 : 001) 78^\circ 8' (110 : 00\bar{1}) 100^\circ 52' \\ \text{OP} : \text{P} \infty &= 153^\circ 30' \text{ac} = 76^\circ 33' \end{aligned}$$

Das selensaure Doppelsalz hat nach H. Topsöe
ac = 76° 41'.

Ferner wurden alle den oben angeführten schwefel-selensauren Doppelsalzen entsprechenden selenschwefelsauren dargestellt und untersucht.

Es ist demnach möglich in allen diesen Salzen die Schwefelsäure Molekül für Molekül zu ersetzen durch Selensäure und die Unmasse von Salzen, die so entstehen könnte, ist isomorph mit ihren Endgliedern, den rein schwefelsauren und rein selensauren Doppelsalzen.

Nähere Angaben über die Doppelverbindungen selensaurer Salze mit tellursauren, wolframsauren, molybdaensauren etc. behalte ich mir für eine spätere Mittheilung vor.

II. Ueber die chemischen Bestandtheile des Reptilieneies von Prof. Dr. Hilger.

Durch die Studien von Dr. Eimer¹⁾ über das Schlangenei erhielt ich Material zu meinen chemischen Untersuchungen, und obwohl

¹⁾ Schultze's Archiv, Bd. 8.

dieselben nicht als abgeschlossen betrachtet werden können bei ungenügendem Material, so scheinen mir doch die bisher erhaltenen Resultate vorläufig der Mittheilung werth, weshalb in Kürze das Wichtigste hier folgen möge.

An den Eiern der Ringelnatter wurden die Beobachtungen vorgenommen und Schaale u. Dottermasse getrennt untersucht.

Die Dottermasse enthielt: einen dem Myosin ähnlichen Eiweisskörper mit demselben Verhalten, welches Hoppe-Seyler über Vitellin angiebt, Lecithin und Zersetzungsprodukte desselben, Cholesterin; in kleinen Mengen, Alkalialbuminat, Eieralbumin, Fett (8–9 pCt.) von Mineralbestandtheilen: Phosphate, Chloride, Sulfate der Alkalien.

Bestandtheile der Schaale: Calciumcarbonat, Calciumphosphate, keine Magnesiaverbindungen, Spuren von Kieselsäure und Eisen, ausserdem Calciumsulfat.

Das Calciumsulfat dürfte hier besonders bemerkenswerth sein, da diese Verbindung, wie es scheint, bei niedern Thierklassen häufiger als Körperbestandtheil auftritt, als bisher bekannt war. So fand ich Calciumsulfat als Bestandtheil der Holothurienhaut; ebenso im Tunikatenmantel (*Pyrosoma ind.*) bei Phallusien, Salpen etc.

Neben den genannten Stoffen zeigte sich als Bestandtheil der Schaale und der Dottermasse ein äusserst resistenter organischer Körper, stickstoffhaltig, frei von Schwefel und Phosphor. In der Schaale besonders reichlich vertreten, gelang es denselben aschenfrei zu isoliren. In getrocknetem Zustande eine gelbliche, hornartige Masse, war dieser Körper in Wasser aufquellbar, in Alkohol, Aether, Essigsäure, verdünnter Salzsäure unlöslich und resistent gegenüber verdünnter und concentrirter Kalilauge, welche letztere auch nach monatelanger Einwirkung nicht die geringste Veränderung hervorrief.

Die Verbrennungen zeigten in 100 Theilen Substanz

Kohlenstoff	54.68
Wasserstoff	7.24
Stickstoff	16.37
Sauerstoff	21.10

Vergleichen wir diese Zahlen mit dem, was bezüglich des sog. Elastins gefunden war, so steht unbedingt diese Substanz dem Elastin am nächsten, nur mit dem Unterschiede, dass die Widerstandsfähigkeit gegen concentrirte Kalilauge bei dem sog. Elastin nicht vorliegt. Bestimmtes hierüber auszusprechen, wage ich vorläufig noch nicht, bevor nicht neues Material gewonnen wurde, um die Untersuchung mit grösseren Mengen fortzusetzen. Jedenfalls werde ich nächstens über die später erhaltenen Resultate genauere Mittheilung machen.

Erlangen, im Februar 1873.