

Correspondenzen.

159. E. Ludwig, Correspondenz aus Wien 1. April 1873.

Im Jahre 1870 constituirte sich in Wien auf Anregung eines Kreises von Fachmännern ein Verein, der sich „chemisch physikalische Gesellschaft“ nannte und die Förderung der Chemie und Physik sich zur Aufgabe gemacht hat. Fast sämtliche Physiker und Chemiker Wien's sind dem Vereine beigetreten, so dass nahezu Alles, was auf den Gebieten der Chemie und Physik in Wien gearbeitet wird, in den Sitzungen dieser Gesellschaft zur Verhandlung gelangt.

Von der Herausgabe eines Vereins-Journals wurde abgesehen, um einer unnützen Zersplitterung der Literatur vorzubeugen, dagegen hat man beschlossen, die Verhandlungen des Vereins, soweit sich dieselben auf Chemie beziehen, in Form von Correspondenzen den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft einzuverleiben, wie das seit längerer Zeit von anderer Seite geschieht.

Da ich mit der ehrenvollen Aufgabe betraut wurde, diese Correspondenzen zu besorgen, so will ich Ihnen in der Folge nach jeder Sitzung unserer Gesellschaft die mitgetheilten Arbeiten entweder im Originale oder im Auszuge einsenden, heute aber lasse ich ein vollständiges Verzeichniss der in diesem Vereinsjahr (seit 1. October 1872) gehaltenen Vorträge folgen, um Ihnen ein Bild von der Thätigkeit des Vereines zu geben. Bezüglich der bereits in verbreiteten Journalen publicirten will ich bloss die Titel der letzteren und den Ort der Publication anführen.

Sitzung vom 18. October 1872. Prof. T. Hinterberger: Ueber das Excretin (Ann. Chem. und Pharm. Bd. 166, Heft 2.)

Hofrath Hlasiwetz bespricht die mit Kachler ausgeführte Arbeit: Ueber einige Derivate der Sulfocarbaminsäure (diese Berichte, 1872, pag. 802).

Sitzung vom 8. November 1872. Dr. Weidel. Ueber das Nicotin (Annal. Chemie und Pharm. Bd. 165, pg. 328).

Habermann: Ueber die Bildung von Tetrabromkohlenstoff aus Bromoform. Habermann hatte früher beobachtet (Annal. Chem. und Pharm. CLIX, 322), dass, wenn bromhaltiges Bromoform mit verdünnter Lauge überschichtet, sich selbst überlassen bleibt, es manchmal nach einiger Zeit zu Tetrabromkohlenstoff wird und ermittelte weiterhin durch eine Versuchsreihe, dass das Licht die Bedingung ist, unter welcher dies immer geschieht.

Er setzte Mischungen dieser Art mit der nöthigen Brommenge dem direkten Sonnenlichte und dem zerstreuten Tageslichte aus und verglich sie mit solchen, welche im Finstern verweilten.

Im ersten Falle waren Partien von 20 Grm. Bromoform in etwa 5 — 6 Tagen, im zweiten in dem Doppelten der Zeit völlig in dieser Weise umgewandelt; im Finstern hatten sich kaum Spuren CBr_4 gebildet.

Man kann selbst statt der verdünnten Lauge blosses klares Wasser anwenden, nur verläuft dann der Process um vieles langsamer. Habermann hat grössere Mengen CBr_4 nach dieser ganz mühelosen Methode dargestellt und bestätigt bezüglich der Eigenschaften desselben vollständig die letzten Beobachtungen von Groves und Bolas (Annal. Bd. 156, S. 60).

Sitzung vom 22. November 1872. Prof. Jos. Boehm sprach über die Bildung von Sauerstoff durch grüne in kohlenensäurehaltiges Wasser getauchte Landpflanzen; er liefert den Beweis, dass nicht, wie man bisher annahm, die vom Wasser absorbirte Kohlensäure direct von den chlorophyllführenden Zellen aufgenommen werde, sondern dass sich die Versuchsobjecte vorerst mit einer kohlenensäurehaltigen Atmosphäre bekleiden, um dann so zu fungiren, wie unter normalen Verhältnissen. Prof. Boehm gründet seinen Schluss auf folgende Thatsachen.

I. In kohlenensäurehaltiges Wasser getauchte und dem Sonnenlichte exponirte Blätter von *Juglans* etc. sondern nur sehr wenig Gas ab, wenn die sich auf ihnen bildenden Bläschen gleich im Beginne ihres Auftretens sofort entfernt werden.

II. Die Gasabscheidung unterbleibt, wenn der Absorptionscoefficient des Wassers für Kohlensäure entweder durch Erniedrigung der Temperatur oder durch Druck erhöht wird, während unter gleichen Verhältnissen gasförmige Kohlensäure noch zerlegt wird.

III. Die Gasabscheidung unterbleibt endlich auch, wenn man die Blätter vor dem Versuche mit Wasser injicirt und so die Bedingung für die Bläschenbildung auf denselben sehr vermindert. Injicirte Blätter von Landpflanzen bilden aber in kohlenensäurehaltiger Atmosphäre noch viel Sauerstoff.

Prof. Boehm sprach ferner über die Respiration von Landpflanzen. Er fand bei Versuchen über die Zerlegung der Kohlensäure durch grüne isolirte Blätter von Landpflanzen in einer Mischung von Kohlensäure und Wasserstoff, dass die Menge des aufgetretenen Sauerstoffes stets grösser war, als das Volumen der verschwundenen Kohlensäure; bisweilen übertraf diese Differenz sogar das Volumen des Versuchsblattes.

Um die räthselhafte Provenienz dieses Gasüberschusses kennen zu lernen, musste die in Geweben lebender Pflanzen enthaltene Luft untersucht werden. Zu diesem Zwecke wurden die betreffenden Objecte in oft überbarometerlange, mit Quecksilber gefüllte Röhren eingeführt. Wider alle Erwartung war aber die Quantität des auf diese

Weise aus Blättern und Zweigen entwickelten Gases eine ganz enorme; das so erhaltene Gas bestand fast nur aus Kohlensäure. Weitere Versuche zeigten, dass hierbei das Quecksilber als solches keine Rolle spielt. Werden nämlich lebende Gewebe von Landpflanzen in eine sauerstofffreie Atmosphäre gebracht, so entbinden sie sofort Kohlensäure und zwar so lange, als sie überhaupt leben; grüne Blätter, bei einer Temperatur von beiläufig 20°C . gegen 48 Stunden. Die Menge der so erzeugten Kohlensäure variiert bei sonst gleichen Bedingungen in hohem Grade mit der Temperatur.

Diese Erscheinung der Kohlensäureentwicklung von lebenden Pflanzen in sauerstofffreiem Medium ist ganz analog der Bier-Hefe, besonders bei ihrer sogenannten Selbstgärung; es schaffen sich die von Sauerstoff abgeschlossenen Organismen die zur Abwicklung ihrer Lebensprocesse nöthigen Kräfte durch „innere Verbrennung“ (Adolf Mayer).

Werden grüne Blätter von Landpflanzen in Wasserstoffgas insolirt, so erfolgt nur eine sehr geringe Vergrößerung des Gasvolumens, bei dessen Analyse sich etwas Sauerstoff findet. Es reichen nämlich nur Spuren von dem eben genannten Gase hin, um bei chlorophyllhaltigen Pflanzen im Sonnenlichte die normale Respiration zu unterhalten. Werden grüne Blätter jedoch zuerst 3—4 Stunden bei Lichtabschluss und einer Temperatur von beiläufig 20°C . in Wasserstoffgas eingeschlossen und dann insolirt, so findet man oft 1—2 CC. Sauerstoff.

Blätter, welche länger als 12—15 Stunden bei Lichtabschluss im Dunkeln in Wasserstoff eingeschlossen wurden, fahren dann auch im Sonnenlichte fort, Kohlensäure zu erzeugen; sie haben die Fähigkeit verloren, sich den zur normalen Respiration nöthigen Sauerstoff aus Kohlensäure zu erzeugen.

Atmosphärische Luft, in welche *Juglans*-Blätter im Sonnenlichte eingeschlossen wurden, blieb bei 30°C . in qualitativer und quantitativer Beziehung ungeändert; bei einer Temperatur aber von 39 — 40°C . einerseits und von 6 — 10°C . andererseits wurde durch den Respirationprocess mehr Kohlensäure gebildet als zerlegt.

Ebenso wie im Dunkeln verhielten sich *Juglans*-Blätter in einer indifferenten, irrespirablen Atmosphäre bei Einwirkung von jenem Lichte, welches durch eine Lösung von Kupferoxydammoniak fast aller gelben und rothen Strahlen beraubt war. Es wurde nicht nur keine Kohlensäure zerlegt, sondern erzeugt. Dasselbe war der Fall bei Beleuchtung der Apparate mit Gaslicht.

Correspondirende Versuche mit Wasserpflanzen ergaben mancherlei abweichende Resultate, welche durch weitere Untersuchungen zu vollständigen Prof. Boehm sich vorbehält.

Der Vortragende bemerkt am Schlusse, dass man reines Knallgas

mit Sicherheit nur dann erhält, wenn man den electrolytischen Apparat in kochend heisses Wasser stellt. Es ist dies bei Gasanalysen, wo es sich um nur sehr geringe Sauerstoffmengen handelt, von besonderer Wichtigkeit.

Sitzung vom 13. December 1872. Hofrath von Schrötter bespricht das von ihm eingeschlagene Verfahren, die Tellurschliche von Nagyág in Siebenbürgen aufzuarbeiten. Die Schliche wird zuerst mit verdünnter, dann mit concentrirter Salzsäure behandelt und zwar mit letzterer unter Erwärmung. Es werden hierdurch eine Menge fremdartiger Körper, insbesondere auch ein grosser Theil des Antimons und Arsens daraus entfernt, was die folgenden Operationen wesentlich erleichtert. Selbst eine reiche Schliche verliert hierdurch mehr als die Hälfte ihres Gewichtes.

Die nach dieser Behandlung so gut wie möglich ausgewaschene Schliche wird nun mit concentrirter Salzsäure, jetzt aber unter Zusatz von mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure, und unter Erwärmung behandelt. Von letzterer wird noch so lange zugesetzt, als noch eine Reaction, die anfangs ziemlich heftig ist, stattfindet.

Nach Beendigung dieser Operation wird die Masse gut ausgewaschen und zwar unter Zusatz von Salzsäure, um Tellur und Antimon in Lösung zu erhalten.

Das Filtrat wird nun abgedampft, um die ebenfalls noch darin enthaltene Salpetersäure zu vertreiben und dann das Gold mit Eisenvitriol gefällt. Es scheidet sich hierbei meistens mit dem Golde etwas Tellur ab.

Durch Schmelzen des ersteren unter Zusatz von etwas kohlen-saurem Natron und Salpeter erhält man jedoch einen ganz reinen Goldregulus.

Aus dem Filtrate kann das Tellur entweder durch Zink oder besser sogleich durch schweflige Säure gefällt werden. War die Flüssigkeit hinlänglich sauer, und wäscht man das gefällte Tellur mit Salzsäure enthaltendem Wasser gut aus, so erhält man sogleich ziemlich reines Tellur.

Statt dieses Vorganges kann man auch gleich aus der ersten Lösung das Gold und das Tellur zusammen mit schwefliger Säure fällen. Man trennt dann beide Metalle, nachdem man alle Salzsäure durch Auswaschen beseitigt hat, mit Salpetersäure. Die hierbei sich abscheidende tellurige Säure wird in Salzsäure gelöst, nachdem die Salpetersäure entfernt wurde. Man erhält auf diese Weise sogleich weit reineres Tellur.

Aus dem viel Quarz enthaltenden Rückstande nach der Behandlung mit Königswasser, der das Silber als Chlorid beigemischt enthält, und zwar neben Bleichlorid, schwefelsaurem Bleioxyd, Antimonoxy-

chlorid, kann man dasselbe je nach der Menge des verarbeiteten Materials auf verschiedene Arten gewinnen. Bei einem Versuche, der ein gutes Resultat gegeben hat, wurde verfahren, wie folgt: Zuerst wurden die gröbereren Quarkörner mittelst eines feinen Drahtsiebes von den feineren Theilen getrennt und dann die Metallsalze mittelst in die breiartige Masse gelegten Zinkbleches reducirt, wozu eine längere Zeit nothwendig ist. Endlich wurde unter Zusatz von etwas Blei die vorher getrocknete Masse soweit erhitzt, bis das Zinkchlorid entfernt war.

Der zurückbleibende Rückstand wurde nun mit concentrirter Schwefelsäure gekocht und so das Silber gelöst.

Auch durch Lösungsmittel des Silberchlorids lässt sich dasselbe von dem Quarze trennen.

Die näheren Details des angegebenen, im Grossen sehr gut ausführbaren Verfahrens enthält die in den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien nächstens erscheinende Abhandlung, sowie auch die angewandte Methode der vollständigen Reinigung des Tellurs.

Sitzung vom 10. Januar 1873. Ihr Correspondent spricht über zwei Arbeiten, von denen die eine die chemische Formel des Epidots, die andere die Constitution des Atakamits zum Gegenstande hat; die erstere ist in den *Annal. der Chemie u. Pharm.* Bd. 165, S. 217 bereits ausführlich publicirt.

Die Untersuchung über den Atakamit wurde mit sehr sorgfältig ausgesuchten, von allen fremden Beimengungen freien Krystallen vorgenommen, welche von Wallaroo in Australien stammten. Die Analyse ergab Resultate, welche mit den aus der Formel $\text{Cu}_2 \text{Cl O}_3 \text{H}_3$ berechneten übereinstimmen.

Beim Erhitzen zerlegt sich der Atakamit; wird die Operation vorsichtig geleitet, so entweichen Wasserdämpfe, und es bleibt ein Gemenge von Kupferoxyd und Kupferchlorid zurück, aus dem man durch Wasser das Letztere ausziehen kann. Diese Zersetzung beginnt erst bei 220° und schreitet selbst bei 250°C. nur sehr langsam vorwärts, so dass mehrere Tage zur vollständigen Zersetzung erforderlich sind.

Steigt die Temperatur über 250°C. , so entweicht neben den Wasserdämpfen auch etwas Salzsäure, welche offenbar aus der Einwirkung des Wassers auf das Kupferchlorid resultirt.

Wasser übt in der Hitze auf den Atakamit keine merkliche Wirkung aus; als das Mineral mit Wasser im zugeschmolzenen Glasrohre mehrere Stunden auf 200°C. erhitzt wurde, zeigte sich keine Veränderung.

Man hat bisher den Atakamit entweder als eine moleculare Verbindung eines Kupferoxychlorides mit Wasser oder als eine solche

Dieses Resultat wurde bereits erhalten bei dem Cinchonin, dem Berberin und dem Veratrin, und es scheint, dass alle echten Alkaloide in derselben Weise sich verhalten.

Am weitesten gediehen sind die Vorversuche mit dem Cinchonin, welches bei einer, in besonderer Weise geleiteten Oxydation zwei stickstoffhaltige Verbindungen liefert, deren eine die Natur einer Säure besitzt, die sehr gut krystallisirt und sehr schön krystallisirte Salze giebt.

Diese Säure entlässt, mit nascirendem Wasserstoffe behandelt, ihren Stickstoff als Ammoniak und verwandelt sich in eine andere, stickstofffreie, starke, dreibasische Säure, welche gleichfalls krystallisirt und nach ihren allgemeinen Eigenschaften gewissen Pflanzensäuren sehr ähnlich ist.

Die zweite bei der Oxydation des Cinchonins auftretende Verbindung muss noch genauer studirt werden, um sie charakterisiren zu können.

Auch sie ist krystallisirt und soweit die analytischen Daten bis jetzt einen Schluss gestatten, scheinen in dem Cinchonin, welches die Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ besitzt, zwei Atomgruppen, deren eine C_{11} , die andere C_9 einschliesst, vereinigt zu sein; jene Säure, deren Stickstoff eliminirbar ist, scheint von der Gruppe mit C_{11} , die andere Verbindung von jener mit C_9 (zugleich der Kohlenstoffgehalt des Chinolins) abzustammen.

Die angekündigten Verbindungen sind von allen bisher beschriebenen Oxydationsprodukten des Cinchonins verschieden. Es ist beabsichtigt, die Untersuchung auf alle leicht in grösserer Menge zu beschaffenden Alkaloide auszudehnen und durch diese vorläufige Mittheilung der ersten Hauptresultate soll nur die Priorität derselben gewahrt und der Arbeit selbst ein ungestörter Verlauf gesichert sein.

Ihr Correspondent referirte in derselben Sitzung über eine in seinem Laboratorium von J. Mauthner ausgeführte Arbeit über das Neurin, welche bereits in den *Annal. d. Chem. u. Pharm.* (Bd. 166, 2. Heft) publicirt ist.

Sitzung vom 7. Februar 1873. Dr. R. v. Drasche sprach über Serpentin. Eine eingehende mikroskopische Untersuchung von verschiedenen Serpentinarten liess, da man letztere aus so verschiedenen Gesteinen entstanden dachte, auf eine grosse Mannigfaltigkeit derselben unter dem Mikroskope schliessen.

Dieselbe findet jedoch nicht statt, und kann man die Serpentine nach ihrem mikroskopischen Verhalten in zwei Gruppen theilen. Die erste Gruppe zeigt noch deutliche Reste von Olivin, etwas Magnet Eisen, Bronzit oder Diallag. Die Gesteine dieser Gattung geben annähernd die theoretische Formel des Serpentin. Gesteine von Kraubach in Steiermark, Snarum in Norwegen, Brixlegg in Tirol, Galway-Inseln, Easton in Pennsylvania u. s. w. gehören in diese Gruppe.

Die Gesteine der zweiten Gruppe zeigen sich unter dem Mikroskop aus einem rhombischen, gut theilbaren Minerale, etwas Magnet-eisen, Diallag oder Bronzit zusammengesetzt.

Die chemische Zusammensetzung dieser Gesteine zeigt zum Theile die gewöhnliche des Serpentin, theils weicht sie, wie die vorgenommenen Analysen ergaben, bedeutend von derselben ab. So enthält ein Serpentin von Heiligenblut nur 8.4 pCt. Wasser. Härteversuche an diesen Gesteinen ergaben, dass sie aus wenigstens zwei Mineralien bestehen müssen, einem von der Härte des Talkes und einem anderen von Feldspathhärte. Schlemmversuche und Analyse des feinsten Schlemmpulvers führten zu keinem Resultate, da der Unterschied in den specifischen Gewichten der beiden Mineralien zu gering ist. Durch Vergleiche mit Analysen von Bronziten und Bastiten gelangte ich zur Ansicht, dass die Gesteine der zweiten Gruppe Bronzit-Bastit-Gesteine seien, deren wechselnde chemische Zusammensetzung sich aus dem Ueberhandnehmen oder Zurücktreten eines der beiden Gemengtheile erklärt.

Die mikroskopische Untersuchung, welche nur ein rhombisches Mineral nachwies, stimmt mit dieser Ansicht vollkommen überein. Bastit wäre das weiche, Bronzit das harte Mineral. Gesteine von Heiligenblut in Kärnten, Windisch-Matrey in Tirol, Greiner im Zillertal, Mayo in Irland u. s. w. gehören in diese Gruppe.

160. Felix Wreden, aus St. Petersburg vom 2./14. und 13./25. April 1873.

H. Petriew hat eine ausführliche Abhandlung über Azoderivate aus flüssigem und festem Nitrotoluol sowie über Oxydationsproducte aus Azobenzol in den Verhandlungen der Naturforschergesellschaft zu Odessa (1873) veröffentlicht, aus welcher ich folgende neue That-sachen und Zusätze (S. d. Ber. IV, 934 u. Zeitsch. f. Ch. VI, 30, 265 u. 266) mittheilen will.

Reines β -Azotoluol¹⁾ ist blos durch Oxydation aus der ent-sprechenden reinen Hydroverbindung erhalten; es schmilzt bei 144^o bis 145^o, sublimirt unzersetzt, löst sich schwieriger in Alkohol, als α -Azotoluol. β -Mononitroazotoluol (Schmelzp. 76^o) und β -Di-nitroazotoluol (Schmelzp. 1100^o) werden beim Erwärmen von β -Azotoluol mit Salpetersäure (sp. Gw. 1.4) erhalten. Beim Erkalten einer alkoholischen Lösung scheiden sich gelbe Nadeln des Dinitro-

¹⁾ Um Raum zu sparen bezeichne ich die vom flüssigen Nitrotoluol abstam-menden Verbindungen mit α -, die vom festen mit β -.