

Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf acetylirtes Morphin und Codeïn entstehen nicht äthylirte Basen, sondern werden die Alkaloïde theilweise reproducirt, theilweise polymerisirt. Behandlung von Codeïn, gelöst in Benzol, mit einer geringen Menge von Natriumäthylat ist eine bequeme Methode zur Darstellung von Tetracodeïn.

P. Carnelly gab einen kurzen Bericht über die Wirkung von rothglühendem Kupfer auf ein Gemenge von Alkohol- und Schwefelkohlenstoffdämpfen. Das Experiment wurde in der Erwartung normales Pentan zu gewinnen angestellt, allein es traten nur Aethylen, Acetylen, Methan, Wasserstoff und Oxyschwefelkohlenstoff auf.

Hr. Armstrong machte einige Bemerkungen über einige Nitrophenolabkömmlinge.

### 39. C. Blomstrand, aus Lund im December 1874.

Ich erwähne zunächst einige in hiesigem Laboratorium ausgeführte Untersuchungen.

I. P. Claesson: „Ueber die Phenyl- und Aethylsulfacetsäuren und daraus erhaltene Sulfonverbindungen.“ (Lunds Univers. Årsskrift.)

Ich habe früher in diesen Berichten (IV, 712) einige vorläufige Versuche mit diesen schwefelhaltigen Derivaten der Essigsäure erwähnt und dabei das Studium ihres Verhaltens gegen Oxydationsmittel als besonders beachtenswerth hervorgehoben. Durch die Untersuchung Claessons sind diese Verhältnisse aufgeklärt, und auch in anderer Hinsicht hat der Gegenstand ein besonderes Interesse geboten.

Eine ältere Angabe von Erlenmeyer und Lisenko (Zeitschr. f. Ch. 1862, 134) über den Aethyläther der Aethylsulfacetsäure liess sich mit meiner Erfahrung über die Eigenschaften dieser Verbindung schwierig vereinigen. Um den bedeutenden Unterschied im Kochpunkte zu erklären, gab es kaum einen anderen Ausweg als einen Druckfehler, wie etwa 100 statt 200, anzunehmen. Es lässt sich aber ohne Zweifel die Richtigkeit der Angabe bei Annahme einer jedenfalls auffallenden Isomerie behaupten.

Als Ausgangspunkt bei der Darstellung der Verbindungen wurde entweder, wie ich es gethan hatte, der Aethyläther der Chloressigsäure oder auch in besonderen Fällen ein Alkalisalz derselben in Anwendung gebracht.

Phenylsulfacetsäure  $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ . Beim Versetzen des zunächst erhaltenen Aethyläthers mit alkoholischer Kalilösung scheidet sich das Kalisalz sogleich in Krystallfittern ab. Aus der Lösung des Salzes wurde die Säure durch Salzsäure ausgefällt. Aus concentrirter Lösung scheidet sie sich anfangs in öligen, bald erstarrenden Partikelchen ab, aus warmer, verdünnter kann sie bei lang-

samem Erkalten in langen, dünnen Prismen erhalten werden. Die Krystalle sind seidenglänzend, hart und spröde (Schmelzpunkt  $43.5^{\circ}$ ), leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser, nicht ohne Zersetzung destillirbar, aber übrigens ganz beständig. Die Salze sind überhaupt schwer löslich oder unlöslich und krystallisiren gewöhnlich in Nadeln. Das Kalisalz löst sich ziemlich schwierig in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien, des Bleis und Kupfers sind, wie die Säure selbst, wasserfrei, das Zinksalz enthält 2, das Magnesiumsalz 3, das Mangansalz 5 aq. u. s. w. Das Kupfersalz ist eine hübsch grasgrüne, amorphe Fällung, die bei Erwärmung der Flüssigkeit unter theilweiser Zersetzung zu einer theerigen Masse schmilzt. — Der Aethyläther  $C^2H^5 \cdot O \cdot CO \cdot CH^2 \cdot S \cdot C^6H^5$  ist eine bei  $276-278^{\circ}$  kochende Flüssigkeit, in reinem Zustande von süßlich aromatischem, nicht gerade unangenehmem Geruch. Das daraus dargestellte Amid  $H^2N \cdot CO \cdot CH^2 \cdot S \cdot C^6H^5$  krystallisirt aus Alkohol in kleinen, rhombischen, bei  $104^{\circ}$  schmelzenden Tafeln, aus Wasser in feinen Nadeln. Beim Behandeln der Säure mit Brom wird als Endprodukt die Monobromsäure  $H \cdot O \cdot CO \cdot CH^2 \cdot S \cdot C^6H^4Br$  erhalten. Schmelzpunkt  $112^{\circ}$ .

Aethylsulfacetsäure  $HO \cdot CO \cdot CH^2 \cdot S \cdot C^2H^5$ , aus dem Barytsalze dargestellt, bildet eine ölige, in Wasser leicht, wenn auch nicht in jedem Verhältnisse, lösliche Flüssigkeit.

Von den überhaupt leicht löslichen Salzen wurden genauer untersucht diejenigen von K, Ba, Ca, Mg, Zn, Co, Ni, Cu, Ag. Die drei ersten sind auch hier, wie die entsprechenden Phenylsulfacetsalze, wasserfrei, die Salze von Zink, Kobalt, Nickel und das in hübschen, blauen, glänzenden Tafeln krystallisirende Kupfersalz enthalten 2 aq., das Magnesiumsalz 3, das Cadmium- und Silbersalz 1 aq. Der Aethyläther  $C^2H^5 \cdot O \cdot CO \cdot CH^2 \cdot S \cdot C^2H^5$  ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1.047 spec. Gew. bei  $+4^{\circ}$ . Siedepunkt  $187^{\circ}-189^{\circ}$ . Das Amid  $H^2N \cdot CO \cdot CH^2 \cdot S \cdot C^2H^5$  schmilzt bei  $44^{\circ}$ .

Wie schon oben angedeutet, beschreiben Erlenmeyer und Lisenko den Aethyläther der fraglichen Säure als eine bei ungefähr  $100^{\circ}$  nicht ohne Zersetzung kochende Flüssigkeit. Es ist ausser Zweifel gestellt, dass die Erklärung dieser abweichenden Resultate nur darin zu suchen sei, dass die Verfasser bei ihrem Versuche ein durch Hitze verändertes Natriummerkaptid anwandten. Es zeigt sich dies schon daraus, dass sie den Chloressigäther mit dem Merkaptide in geschlossenem Rohre erhitzen mussten, während mit unverändertem Merkaptide sogleich eine äusserst heftige Reaction eintritt. Zur völligen Aufklärung dieser, wie es scheint, leicht vor sich gehenden, eigenthümlichen Umsetzung des Merkaptides und der darauf beruhenden Isomerien, sind die bis jetzt angestellten Versuche, wenn sie auch den Thatbestand constatiren, noch nicht hinreichend.

Die Amylsulfacetsäure wurde nicht vollständiger untersucht. Der Aethyläther kocht bei  $230^{\circ}$ , spec. Gew. 0.979. Die Salze sind, ausgenommen die Alkalisalze, schwer löslich.

Sulfonsäuren. Es war im Voraus zu erwarten, dass der im alkoholischen Theile des Complexes gebundene Schwefel sich ohne Zersetzung des Ganzen oxydiren liesse. Nach vergeblichen Versuchen mit den gewöhnlichen Oxydationsmitteln (Salpetersäure, chromsaurem Kali u. s. w.), wobei immer verschiedene Nebenprodukte entstanden, wurde endlich bei Anwendung von übermangansaurem Kali in berechneter Menge das erwünschte Resultat vollständig gewonnen.

Phenylsulfonacetsäure,  $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{SO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ , löst sich ohne Schwierigkeit in Wasser und tritt in gut ausgebildeten, klinometrischen Krystallen auf, die bei  $109^{\circ}$  schmelzen. Die Salze sind meistens leicht löslich. Das sehr beständige, in kaltem Wasser schwer lösliche Silbersalz ist wasserfrei, die ziemlich leicht löslichen, grünen Krystalle des Kupfersalzes enthalten 2 aq.

Phenylsulfonacetsäure  $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{SO} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ . Es wurde ohne Zweifel diese Säure, wenn auch nicht mit Sicherheit völlig rein, erhalten, als bei der Oxydation nur die halbe Menge des im vorigen Falle benutzten Hypermanganates angewandt wurde. Bei  $74^{\circ}$  schmelzende Krystalle; das Kupfersalz ist eine amorphe Fällung.

Aethylsulfonacetsäure  $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{SO}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^5$  bildet eine nicht krystallisirbare, dicke Flüssigkeit, wie die meisten Salze äusserst leicht löslich. Das Kalium- und Bariumsalz wurden wasserfrei erhalten, das gut krystallisirende Kupfersalz mit 2 aq. Das Silbersalz krystallisirt in Nadeln. Die Salze sind überhaupt sehr beständig.

Aethylbiäthylsulfinjodidacetat  $\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{S} \cdot \frac{(\text{C}^2\text{H}^5)^2}{\text{J}}$ .

Eine Analyse der nach der Reaction von Oefele erhaltenen bernsteingelben, prismatischen Krystalle bewies jedenfalls, dass diese Verbindung vorlag. Mit Silbersalz gab die Lösung stark alkalische Reaction.

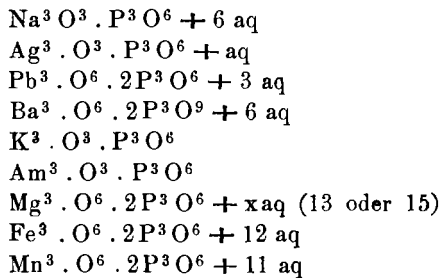
C. G. Lindbom: „Ueber die Trimetaphosphorsäure.“ (l. c.)

Was wir bisher über diese Modification der Metaphosphorsäure kennen, verdanken wir ausschliesslich den ersten Entdeckern Fleitmann und Henneberg (Ann. Bd. 61). Durch die vorliegende Abhandlung werden unsere Kenntnisse derselben nicht unwesentlich erweitert.

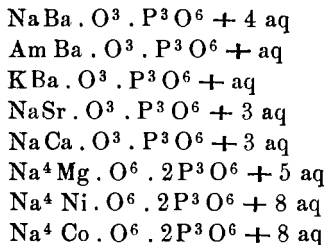
Bezüglich der Darstellung des Natronsalzes ist nach Fl. und H. die beste Methode, das Natriumammoniumphosphat über Kohlenfeuer sehr stark zu erhitzen und nachher langsam erkalten zu lassen. Lindbom fand dagegen die einfache Erhitzung in offener Platinschale über der Gaslampe bei gehöriger Vorsicht unbedingt vortheilhafter. Man hat nur die Hitze nach und nach zu steigern, bis die allmählig teigflüssige

Masse krystallinisch und zuckerähnlich wird, dann das Ganze zu pulverisiren und wiederum unter Umrührung stark zu erhitzen, doch unter sorgfältiger Vermeidung von Schmelzung, wobei das unlösliche Hexaphosphat entsteht. Es wurden so bis 95 pCt. vom Ganzen als Trimetasalz erhalten. Die erstere Methode ist theils deshalb weniger vortheilhaft, weil das Zurückgehen von Hexa- zu Triphosphat öfters sehr unvollständig gelingt; theils kann die bedeutende Erweiterung beim Krystallinischwerden leicht ein Zerbersten der stärksten Platintiegel herbeiführen.

Folgende Salze wurden analysirt und übrigens nach Reactionen u. s. w. genauer untersucht:



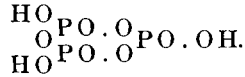
und von Doppelsalzen



Von den schwächeren Basen konnten keine bestimmte Salze erhalten werden. Die Fällung mit Eisenchlorid ist geléartig, lichtgelb und ähnelt in Zusammensetzung und Eigenschaften sehr nahe dem Pyrophosphate. Quecksilberoxydulnitrat giebt ein basisches Salz ( $5\text{Hg}^2\text{O}$ ,  $3\text{P}^2\text{O}^5$ ), Quecksilberchlorid und das Natronsalz wirken nicht auf einander. Mit Kupfer konnten in keiner Weise befriedigende Resultate gewonnen werden. Die Versuche, Tripelsalze mit 3 verschiedenen Metallen darzustellen, gelangen auch nicht. Z. B. wurde beim Versuche im Bariumnatriumsalze zur Darstellung eines  $\text{BaNa}^2\text{K}^2$ -Salzes die halbe Barytmenge durch Kaliumsulfat auszufällen, aus der Lösung das Salz  $\text{KBa} \cdot \text{O}^3 \cdot \text{P}^3 \text{O}^6 + \text{aq}$  krystallisirt erhalten.

Die schon von Fleitmann und Henneberg genauer untersuchten Salze waren die einfachen von Na, Ag, Pb, Ba und das Doppelsalz von NaBa. (Nur giebt das Bariumsalz bei  $100^\circ$  nicht 2 sondern 3 aq ab). Die neu dargestellten Doppelsalze geben eine weitere Stütze

für die Richtigkeit ihrer Auffassung der Säure als dreibasisch, sowie überhaupt ihrer Erklärung der verschiedenen Modificationen als auf Polymerie beruhend. Diese Ansicht muss noch mehr bei jetziger, streng atomistischer Auffassung, ganz natürlich erscheinen. So wäre z. B. die fragliche Trimetasäure:



Es wird, wie es scheint, mit vollem Recht dieser Formel der Vorzug gegeben vor den sonst möglichen mit OH an zwei oder an einem einzigen P gebunden gedacht.

N. O. Holst. „Beiträge zur Kenntniss der Cyanverbindungen des Platins.“ (l. c.).

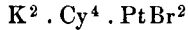
In diesen Berichten (II, 202), so wie vollständig anderen Orts, habe ich die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen in Kurzem mitgeteilt, die ich zur weiteren Bestätigung der in meiner Schrift „die Chemie der Jetztzeit“ ausgesprochenen Auffassung von den Paarungserscheinungen in der anorganischen Chemie angestellt hatte, indem ich zu beweisen suchte, dass die Ammoniakblasen, die Doppelnitrite und die Cyandoppelsalze des Platins sämtlich einerlei Baues sind und in ähnlicher Weise den sich selbst bindenden fünfatomigen Stickstoff enthalten. Es musste demnach das sogenannte Platincyanidchloridkalium  $2\text{KCl} + \text{PtCy}^4$  nach der Formel:  $\frac{\text{K} \cdot \text{NC} \cdot \text{NC}}{\text{K} \cdot \text{NC} \cdot \text{NC}} \text{PtCl}^2$  dem

Chloride der Gros'schen Base:  $\text{Cl}^2 \text{Pt} \frac{\text{NH}^3 \cdot \text{NH}^3 \cdot \text{Cl}}{\text{NH}^3 \cdot \text{NH}^3 \cdot \text{Cl}}$  völlig entsprechen, und demgemäss, wie überhaupt die Ammoniakbasen, so auch die Doppelnitrite und Doppelcyanide durch einfache Addition von Salzbildern in gesättigte Verbindungen des vieratomigen Platins überführt werden können, was sich auch in Allem durch den Versuch bestätigte. Es handelte sich zur Zeit eigentlich nur um die Thatsache im Allgemeinen. Die gut charakterisirten und überhaupt hübsch krystallisierenden Salze dieser Art waren doch schon an sich von Interesse und verdienten wohl etwas vollständiger studirt zu werden.

Nach einer sehr eingehenden Besprechung der vielerlei, die Platincyansalze betreffenden geschichtlichen Daten, werden die untersuchten Verbindungen chemisch und zum Theil auch krystallographisch (das letztere nach besonderen von H. Topsøe ausgeführten, genauen Bestimmungen) beschrieben. Das Platinsalz, welches mit dem in Rede stehenden Salzbildern behandelt werden sollte, wurde durch Auflösen des Carbonates mit Platinchlorür in wässriger Blausäure erhalten. Oefters wurde auch das Anfangs dargestellte Bariumplatinidsalz zur doppelten Zersetzung benutzt. Die directe Bestimmung des Wassergehaltes war zuweilen wegen des gleichzeitigen Verlustes vom Salz-

bilder nicht ausführbar. Bekanntlich sind die Chlorsalze gewöhnlich farblos, die Bromsalze hochgelb bis roth, die Jodsalze violettbraun.

Analysirt wurden die Bromplatinidcyansalze vom Kalium



(wasserfrei und mit 2 aq.), Ammonium, (wasserfrei), Barium (mit 5 aq.), Strontium und Calcium (mit 7 aq.), Aluminium, Mangan (mit 5 aq.), Cobalt, Zink (ebenfalls 5 aq) und Blei (mit 2 aq), endlich die freie Wasserstoffsäure; die Chlorplatinidcyansalze vom Kalium, Ammonium (mit 2 aq), Barium, Mangan (mit 2 aq) und die freie Säure; die Jodsalze vom Kalium und Barium. Uebrigens wurden mehrere Salze dargestellt und ihrem Verhalten nach untersucht, wie die Bromsalze vom Natrium, Lithium, Beryllium, Yttrium, Eisen, Nickel u. s. w.

Rücksichtlich der Eigenschaften mag nur Folgendes bemerkt werden. Die Salze der Alkalien und Erden sind leicht löslich, zum Theil wie die vom Li, Be, Al, zerfliesslich, und geben leicht grosse, öfters tafelförmige Krystalle, drei verschiedenen Systemen angehörend, wie z. B.  $K^2 \cdot Cy^4 \cdot PtBr^2$  als wasserfrei wahrscheinlich monoklin, mit 2 aq, wie nach ältern Angaben für das entsprechende, anfangs erwähnte, Chlorsalz triklin, dagegen  $Am^2 \cdot Cy^4 \cdot PtBr^2$  triklin,  $Am^2 \cdot Cy^4 \cdot PtCl^2 + 2$  aq monoklin, die Bariumsalze  $Ba \cdot Cy^4 \cdot PtCl^2$  und  $Ba \cdot Cy^4 \cdot PtBr^2$  mit 5 aq tetragonal u. s. w. Die Salze der schweren Metalle sind gewöhnlich schwierig löslich, besonders von Fe, Ni, Co, und nur bei diesen treten reguläre Formen auf, wie es z. B. bei  $Mn \cdot Cy^4 \cdot PtBr^2 + 5$  aq. entschieden nachgewiesen ist. Das leicht lösliche Bleisalz  $PtCy^4 \cdot PtBr^2 + 2$  aq ist auch monoklin. Die freien Säuren geben deliquescente Krystalle.

Von besonderem Interesse sind einige Beobachtungen über die Sesquicyanidsalze des Platins, wenn auch zur Zeit, als dem eigentlichen Gegenstande fremd, nur nebenbei gemacht.

Der oben erwähnten Theorie nach soll der Salzbilder dem Platocyanalze einfach addirt werden. Bei der älteren Auffassung, wonach z. B. neben einander Kaliumchlorid und Platincyanid zuletzt entstehen sollen, war dagegen eine Zersetzung des Ganzen unter Wegnahme des positiven Metalles und Ueberführen des Cyans auf das Platin von vornherein anzunehmen. Die vorherige Entstehung eines Sesquicyanidsalzes war dabei ganz natürlich, wenn auch immer schwierig in Formeln auszudrücken. Tritt dagegen wirklich keine Zersetzung ein, so ist die Bildung eines solchen Zwischenproduktes ganz unverständlich. Es zeigte sich aber, dass z. B. Platocyanbarium mit Brom behandelt werden kann, ohne dass schliesslich andere Produkte als Bromplatinidsalz  $Ba \cdot Cy^4 \cdot PtBr^2$  entstehen, während doch zuerst auch hier bei unzureichender Menge von Brom ein sogenanntes Sesquicyanidsalz erhalten wird, das sich in fein prismatischen, bei reflectirtem Lichte blauen, bei durchfallendem schwärzlich gelbgrünen, schwerer löslichen

Krystallen abscheidet. Dieses Salz war der Analyse nach bromhaltig.

Es möchte kaum eine andere Erklärung dieser Thatsache, sowie anderer ähnlicher Art geben, als wenn man nach der, wie es scheint, bisher gar zu wenig beachteten Ansicht von Hadow (Jahresb. 1860, 226) die sog. Sesquicyanidsalze als Doppelsalze zwischen unverändertem Platosalz und dem bei Einwirkung des Salzbilders zuletzt entstehenden Produkte betrachtet. Das erwähnte Bariumsalz wäre demnach Bromplatinidplatocyanbarium, ein anderes, mit mehr entscheidenden Resultaten analysirtes Salz wäre Jodplatinidplatocyanstrontium, der Formel  $10\text{Sr Cy}^4 \text{Pt} + \text{Sr Cy}^4 \text{Pt J}^2 + x\text{aq}$  entsprechend. Nach den wenigen Versuchen zu urtheilen, wären die Formeln von Hadow wohl der allgemeinen Auffassung nach richtig, kaum aber in Bezug auf die relative Menge der Componenten, wenn übrigens wirklich auch darin bei den verschiedenen Verbindungen eine bestimmte Regel obwaltet.

Wird sich bei Fortsetzung der Versuche mit besonderer Rücksicht auf die in Rede stehenden, schön gefärbten Verbindungen die besagte Ansicht wirklich bestätigen, so wären die bisher sog. Sesquicyanidsalze nicht atomistische Verbindungen des Diplatins, sondern rein molekulare Zusammenlagerungen, und zwar allerdings sehr eigenthümlicher Art, von Verbindungen des Platosums in sehr überwiegender Menge einerseits, des Platinicums andererseits.

Gelegentlich des Unterschiedes zwischen atomistischer und molekularer Bindung möchte auch ein Aufsatz Ihres Berichterstatters erwähnt werden: „Beiträge zur Beurtheilung des Verhaltens der neueren Chemie zur älteren,“ (l. c.) worin unter anderen auch diese Frage besprochen wird. Näher darauf einzugehen, würde mich zu weit führen.

Es liegen ferner folgende, zum Theil sehr wichtige Abhandlungen vor:

J. A. Norblad: „Ueber die Amphidsalze des Vanadiums“. (Upsala Univers. Årsskrift.)

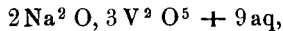
Nach der gewöhnlichen Einleitung folgen zunächst die Methoden zur Darstellung der reinen Säure aus dem Rohmaterial (Taberger Frischschlacken). Statt direct mit Salpeter zu schmelzen, wurde auf Anrathen des Hrn. L. F. Svanberg zuerst mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, dann zur Trockniss verdampft, aus der mit Wasser erhaltenen Lösung der Eisenvitriol auskrystallisirt, und endlich der im Rückstande enthaltene Vanadinegehalt theils mit Natriumcarbonat, Schwefel und Kohlenpulver geglüht in Sulfovanadat, theils mit Salpeter in Vanadat übergeführt. Die erstere Methode giebt leichter reine Säure, aber nicht ohne Verlust, weil beim Ausfällen des Schwefelvanadins gleichzeitig entstehendes Oxyd in Lösung geht.

Im Ausfällen als Schwefelvanadin wurde indessen die unbedingt

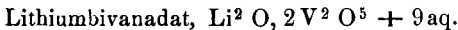
beste Methode für die quantitative Scheidung der Vanadinsäure von den alkalischen Metallen gefunden. Man hat dann die schwefelsaure Lösung mit schwefliger Säure zu reduciren und nach Entfernung des Ueberschusses derselben mit reinem Ammoniumsulfhydrat das Vanadin als Tetrasulfid  $V^2S^4$  auszufällen.

Folgende Vanadate wurden untersucht. Vom Kalium: Metavanadate a)  $K^2O, V^2O^5$ , wasserfrei, linsenförmige Krystalle, und b) mit 2aq., haarfeine Nadeln. Pyrovanadat:  $2K^2O, V^2O^5 + 3aq$ , monoklin. Orthovanadat: Glühversuche nach Czudnowicz (Pogg. Ann. 30, S. 17) gaben keine entscheidende Resultate. Bivanadate: a)  $K^2O, 2V^2O^5 + 4aq$ , orangeroth, und b)  $2(K^2O, V^2O^5) + 7aq$ , goldglänzende Blätter. Trivanadate: a)  $K^2O, 3V^2O^5$ , wasserfrei, und b) mit 6aq, unlöslich.

Natriumvanadate: Metasalz: a)  $Na^2O, V^2O^5$ , wasserfrei, b) mit 4aq. Zu den Angaben von Roscoe über das Pyrosalz,  $2Na^2O, V^2O^5 + 18aq$ , und das Orthosalz,  $3Na^2O, V^2O^5 + 32aq$ , sowie von Berzelius und von Hauer über das Bivanadat war nichts Erhebliches zuzufügen. Uebrigens wurde neben dem letzteren ein Salz,



erhalten und endlich das Trivanadat,  $Na^2O, 3V^2O^5 + 9aq$ .



Ammoniumvanadate. Ueber das wasserfreie Metasalz und das Bivanadat mit 4aq lagen schon von Berzelius und von Hauer genaue Untersuchungen vor. Das Trivanadat,  $Am^2O, 3V^2O^5 + 6aq$ , Hauer's konnte nicht erhalten werden, wohl aber dasselbe Salz wasserfrei.

Von Barium, Strontium und Calcium finden sich ferner die Metasalze  $RO, V^2O^5 + 4aq$  beschrieben. Neben dem sauren Bariumsalze von Berzelius, welches, wie zuerst die Analyse Hauer's zeigte, der Formel  $3BaO, 5V^2O^5 + 19aq$  entspricht, wurde auch ein Salz,  $4BaO, 5V^2O^5 + 24aq$ , erhalten; von sauren Strontiumsalzen nur  $4SrO, 7V^2O^5 + 30aq$ . Das Bivanadat und das Trivanadat Hauer's darzustellen gelang nicht.

A. Atterberg: „Ueber einige Verbindungen der Borsäure“. (Oefvers. of Vet. Aks. Förhandl. No. 6.)

Es war zunächst die Absicht, möglicherweise bei den sauren Boraten dieselbe Regelmässigkeit im Wassergehalte wie die bei den basischen Beryllsalzen beobachtete, nachzuweisen, um darin Beweise für ihre molekulare Zusammensetzung zu finden (vgl. Corr. vorig. Jahres, S. 473). Es gelang aber dies aus verschiedenen Gründen sehr unvollständig, weshalb das Studium der Salze an und für sich der hauptsächlichste Gegenstand der Untersuchung wurde.

Kaliumsalze: Monoborat:  $K^2O, B^2O^3 + 3aq$ . Diborat in 3 Formen: a) mit 4aq monoklin, b) mit  $5\frac{1}{2}aq$  (nach Laurent 5aq) hexa-



gonal, und c) mit 6 aq monoklin. Pentaborat:  $K^2 O, 5 B^2 O^3 + 8 aq$ , rhombische Pyramide. Die Existenz von anderen sauren Boraten (wie von dem Triborate Laurent's) wird bezweifelt.

Natriumborate: Monoborat: a)  $Na^2 O, B^2 O^3 + 4\frac{1}{2} aq$ , b) dasselbe mit  $5\frac{1}{2} aq$  und einmal c) mit 8 aq. Diborate: a)  $Na^2 O, 2 B^2 O^3 + 10 aq$ , Borax und b) mit 5 aq (wie nach Payen). Pentaborat:  $Na^2 O, 5 B^2 O^3 + 10 aq$  (?), schwierig rein zu erhalten ( $2\frac{3}{4}$  Borat, von Laurent). Bolley's Salz:  $Na^2 O, 4 B^2 O^3 + 10 aq$ , wäre wahrscheinlich ein Gemenge.

Ammoniumborate. Die 5 bis 7 bisher beschriebenen möchten sich, wie Verfasser glaubt, zu den zwei  $Am^2 O, 2 Ba^2 O^3 + 4 aq$  und  $Am^2 O, 5 B^2 O^3 + 8 aq$  reduciren lassen. Das Pentaborat bildet sich besonders leicht.

Bariumsalze: Monoborat: a)  $Ba O, B^2 O^3 + 2 aq$ , b) mit 4 aq. Sesquiborat:  $2 Ba O, 3 B^2 O^3 + 7 aq$ . Triborat (?):  $Ba O, 3 B^2 O^3 + 6 aq$  (?), wahrscheinlich ein Gemenge vom vorigen mit dem bisher nicht erhaltenen Pentaborat.

In Bezug auf die rationelle Auffassung dieser Verbindungen glaubt Verf. zunächst im Wassergehalte der Monoborate, wie 3,  $4\frac{1}{2}$ ,  $5\frac{1}{2}$ , eine Veranlassung, die Formeln zu verdoppeln. Die Metaborsäure wäre dann  $H^2 \cdot O^2 \cdot B^2 O^2$ , die Orthosäure  $H^6 \cdot O^6 \cdot B^2$ , also von demselben Typus wie Thonerde- und Eisenoxydhydrat. Die sauren Salze wären nicht Verbindungen condensirter Polyborsäuren, sondern enthalten freie Säure molekular angelagert.

P. T. Cleve: „Beiträge zur Kenntniss der Chemie der Erdmetalle“. (Oefvers. af Vet. Aks. Förhandl.)

Auf die näheren Details dieser sehr werthvollen Reihe von Untersuchungen, die sich den früher (Ber. VI, S. 1467) erwähnten über Yttrium und Erbium anschliessen, einzugehen, verbietet schon der beschränkte Raum. Nur die vorzüglich wichtigen Resultate mögen kurz angeführt werden.

Es wird also vor Allem der Atomwerth der Cer- und Yttriummetalle anders als früher aufgefasst, indem die Oxyde  $R^2 O^3$  statt  $RO$  geschrieben, und die Metalle demnach drei- statt zweiwerthig genommen werden. Die Gründe für diese veränderte Auffassung, auf die man zuerst beim Studium des Lanthans aufmerksam wurde, sind überhaupt aus der Zusammensetzung verschiedener Verbindungen geholt, wie z. B. beim Lanthan, dem Chloroplatinate  $La Cl^3 + Pt Cl^4 + 13 aq$  (nach Maignac  $4 La Cl^2, 3 Pt Cl^4 + 36 aq$ ), dem Chloraurate  $La Cl^3 + Au Cl^3 + 10 aq$ , dem Kaliumferrocyanide  $\frac{La}{K} Cy^6 Fe + 4 aq$ , dem Pyrophosphate  $\frac{La}{H} O^4 \cdot P^2 O^3 + 3 aq$ , den Alkalidoppelsulfaten (und Seleniate)  $La^2 \cdot O^6 \cdot 3 SO^2 + R^2 \cdot O^2 \cdot SO^2 + n aq$

u. s. w., sämmtlich Verbindungen, die fast ohne Ausnahme sich auch bei den anderen Metallen dieser sehr natürlichen Gruppe wiederholen. Das neuerdings von Frerichs (Ber. VII, S. 799) beschriebene Oxychlorid des Lanthans,  $\text{La O Cl}$  (statt  $\text{La}^3 \text{O}^2 \text{Cl}^2$ ), spricht auch dafür, ebenso das Verhältniss der beiden Cer- und Didymoxyde wie 2:1.5,  $\text{R}^2 \text{O}^3$  und  $\text{R O}^2$  statt  $\text{R O}$  und  $\text{R}^3 \text{O}^4$  u. s. f. Weil auch Yttrium und Erbium derselben Veränderung unterzogen werden müssen, wären natürlich die früher angegeben Atomgewichte darnach zu verändern,  $\text{Y} = 89.55$ ,  $\text{Er} = 170.55$ , sowie die Formeln der Verbindungen anders zu schreiben, z. B. für das Perjodat statt  $\text{Y}^8 \cdot \text{O}^{16} \cdot \text{J}^6 \text{O}^{13} + 24\text{aq}$  ohne Zweifel das viel einfachere  $\text{Y} \cdot \text{O}^3 \cdot \text{J O}^2 + 4\text{aq}$ .

Lanthan und Didym wurde nach der Methode von Erk durch partielle Fällung mit Ammoniak in reinem Zustande dargestellt. Die Atomgewichte, durch Ueberführung einer gewissen Menge des Oxydes in Sulfat bestimmt, wurden als Mittel von 5 und 6 Versuchen gefunden:

$$\begin{array}{ll} \text{III} & \\ \text{La} = 139.15 & \text{Di} = 147.01 \end{array}$$

oder  $\text{La} = 139$ ,  $\text{Di} = 147$ . Mosander fand für  $\text{La}$  etwa 139.2, Rammelsberg 133.17, Marignac 138.72, Herman 139.2 u. s. w. Marignac für das Didym 148.8 und 143.57, Erk 142.69 u. s. w.

Was das Thorium betrifft, so wird dieses Metall, wie es schon ziemlich allgemein geschieht, als vierwerthig mit dem Oxyde  $\text{Th O}^2$  angenommen. Dafür spricht zum Unterschied von den dreierwerthigen Cer- und Yttriummetallen z. B. die Zusammensetzung des Ferrocyanalzes,  $\text{Th Cy}^4 + \text{Fe Cy}^2$ , und des Pyrophosphates,  $\text{Th} \cdot \text{O}^4 \cdot \text{P}^2 \text{O}^3$ . Die Atomgewichtbestimmung, theils durch Glühen des Sulfates, theils durch Erhitzen des Oxalates in Sauerstoff, gab  $\text{Th} = 233.8$  und  $233.97 = 234$  (Chydenius 236.64, Delafontaine 231.52)

Die sich hieran schliessende Arbeit über Cerium und dessen Verbindungen ist gleichzeitig von S. Jolin ausgeführt worden.

Im nächsten Zusammenhange mit den oben genannten Untersuchungen stehen: „Beiträge zur krystallographischen Kenntniss der Salze der seltenen Erdmetalle“ (Bihang til Sw. Vet. Aks. Handl.) von H. Topsoe in Kopenhagen, in dem mehrere zur näheren Charakterisirung dieser Metalle besonders wichtige Verbindungen, wie die Doppelsalze mit Platincyanür, Platinchlorid und Goldchlorid, die Sulfate, Acetate u. s. w., mit grosser Sorgfalt krystallographisch bestimmt werden. Uebrigens hat Topsoe seine früher erwähnten „Krystallographisch-chemischen Untersuchungen“ (Sitzb. der Dän. Akad. der Wiss., wie die vorige Abh. in deutscher Sprache) fortgesetzt und unter Anderen Doppelsalze von Gold- und Zinnchlorid krystallographisch wie auch chemisch untersucht.

Eine Abhandlung von Hrn. A. Almén in Upsala: „Vergleich

zwischen den natürlichen und künstlichen Mineralwassern des Handels“, enthält, wie aus dem Titel folgt, die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen über die im Handel vorkommenden Mineralwasser verschiedenen Ursprungs. Allerdings war der Zweck derselben vorwiegend practisch — schon jetzt ist der Erfolg davon in beabsichtigter, strengerer Aufsicht Seitens der Apotheker über die Beschaffenheit der Wasser und die Art ihrer Bereitung auch nicht ausgeblieben — theils in so weit mehr specieller Natur, weil zunächst nur auf die Verhältnisse in Schweden gesehen wird. Sie bietet aber doch zu viel von allgemeinerem Interesse, um hier nicht erwähnt zu werden. Durch eine grosse Zahl von Analysen ist entschieden nachgewiesen, dass die bei uns im Handel vorkommenden künstlichen Mineralwasser — untersucht wurden Carlsbader, Driburger, Eger, Emser, Marienbader, Püllna und Pyrmonter, von sehr vielen, nicht ausschliesslich inländischen Bezugsörtern — meistens weniger gut, zum Theil sehr schlecht bereitet sind. Die näheren Daten in Bezug hierauf übergehend, bemerke ich ausserdem nur, dass, während z. B. das natürliche Carlsbader (käuflich erhalten) fasst genau dieselbe Zusammensetzung zeigte, wie nach der Analyse von Berzelius 1825, das Püllnawasser um 12 pCt. und das Egerwasser nahezu 20 pCt. weniger Salze enthielt, als jenes nach Berzelius 1825 und dieses nach Struve 1826, weshalb, wie Verf. bemerkt, neue Analysen dieser Wasser an der Quelle selbst sehr zu wünschen wären.

Als nicht wenig in rein chemischer Hinsicht interessant, erwähne ich endlich ein neues Mineral, worauf ich bei einem Besuche während des Sommers an Långbonshyltan in Wermland aufmerksam wurde. Bekanntlich zeichnet sich die genannte Grube und einige andere derselben Gegend ganz besonders durch ihren Reichthum an Manganmineralien aus, wie Rhodonit, Richterit, Schefferit, Tephroit, Haussmannit (in grossen Massen), Jabobsit, Chondroarsenit, Pyrochroit u. s. w., deren Kenntniss wir zum grossen Theil den vieljährigen Forschungen Igelströms verdanken. Dem letztgenannten Mineral oder dem sehr bemerkenswerthen Manganoxydulhydrate schliesst sich das in Rede stehende als wasserfreies Manganoxydul nächstens an. Wie jenes dem Brucite genau entspricht, so ist dieses oder, wie ich es der Zusammensetzung wegen mineralogisch bezeichne, das Manganoxyd ein natürliches Analogon des Periklases  $MgO$ , dem es auch in vielem ähnelt. Der Gehalt von  $MnO$  steigt bis 98 pCt. und darüber, ausserdem enthält es  $MgO$ ,  $FeO$  und sehr wenig  $CaO$ . Härte 5—6, Sp. G. 5.18. Farbe in frischem Bruch glänzend grün, beim Durchsehen in dünneren Stücken rubinroth. Durchgänge sehr deutlich hexaëdrisch. Das Mineral tritt in einem manganhaltigen Dolomite in unregelmässigen, zum grossen Theil in

braunen Manganit  $Mn^2 O^3 \cdot H^2 O$ , verwandelten Partien auf. Deutliche Krystalle sind nicht zu finden.

Es wären im Zusammenhang hiermit auch einige andere neuentdeckte schwedische Mineralien zu nennen. Es fehlen mir doch zum Theil noch die vollständigen Angaben darüber. Uebrigens ist es auch aus anderen Gründen Anlass genug, für jetzt bei dem schon Mitgetheilten stehen zu bleiben.

Ich kann jedoch nicht umhin, schliesslich meine Verwunderung über die Aufnahme auszusprechen, welche meine Notiz, bezüglich der Arbeit Hooslefs über das Santonin, von Seiten Hrn. Cannizzaro's gefunden hat (Ber. VII, S. 1103). Die Sache war äusserst einfach. Ich fand in den Berichten die Mittheilung Cannizzaro's über die mittelst Baryt erhaltene Santoninsäure. Es fiel mir sogleich ein, dass ich so etwas schon früher erfahren hätte, und mit dem Wann und Wo war ich bald im Reinen. Was war wohl natürlicher, als die Notiz darüber mit den anderen folgen zu lassen. Lag der Fehler darin, dass ein junger Chemiker bei der Publication einer Untersuchung sich der Muttersprache — möchte sie auch den meisten Ausländern wenig bekannt sein — bediente, ohne in irgend einer andern Weise für die weitere Verbreitung seines Ruhms als Entdecker einer neuen Thatsache zu sorgen? Ein solcher Fehler wird sich gewiss noch öfter wiederholen und scheint mir eine Rüge, wie sie Hr. Cannizzaro ausgesprochen hat, kaum verdient zu haben. Oder lag er darin, dass kein Anderer sich seiner Sache annahm und deutsch, französisch oder englisch seine Entdeckung ankündigte, so ist dieser Umstand wenigstens leicht erklärlich, insofern sich früher Niemand die besondere Aufgabe gestellt hatte, über die chemischen Leistungen Scandinaviens zu berichten. Mir war der Gedanke ganz fremd, dass das wissenschaftliche Interesse Hrn. Cannizzaro's dadurch beeinträchtigt werden könne, dass eine einzelne der vielen Beobachtungen, mit denen er die Wissenschaft bereichert hat, auch von einem Anderen gemacht worden ist, ohne dass er im Entferntesten davon Kenntniss gehabt hat. Auch habe ich später nicht erfahren können, dass er in der Fortsetzung seiner Arbeit dadurch gehemmt worden sei, dass ein Anderer den ersten, einleitenden Schritt schon lange vor ihm gemacht hatte. Die Aufgabe eines Correspondenten, ein solches Zusammentreffen zur Kenntniss zu bringen, wird ihm durch eine derartige Reclamation, wie sie in Hrn. Cannizzaro's letzter Mittheilung enthalten ist, nicht eben erleichtert.

Lund, im December 1874.