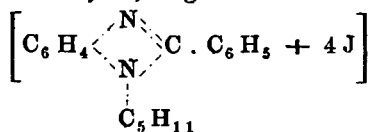
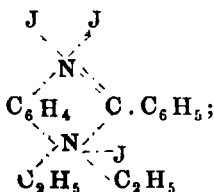


Verbindung. Diese schwarze, grünlich schillernde Verbindung bildet aus Alkohol krystallisirt, grosse dünne Tafeln, dieselben haben vielleicht (nach einigen Analysen) folgende Zusammensetzung:



3) Endlich wurde eine der rothen Amylverbindung ganz entsprechende Aethylverbindung hergestellt. Sie bildet hellrotbraune Blätter, die bei 154—155° schmelzen und folgende Zusammensetzung zeigen:



die weitere Untersuchung dieser Verbindungen behalte ich mir vor.
Göttingen, im August 1877.

Correspondenzen.

433. C. W. Blomstrand, aus Lund, im August 1877.

Während der Zeit seit meiner letzten Correspondenz sind verschiedene chemische Untersuchungen bei uns erschienen. Von den meisten sind doch schon die Hauptergebnisse durch die Verfasser selbst den Berichten mitgetheilt worden. Wo dem so ist, beschränke ich mich zur Hinweisung auf das somit schon im Voraus bekannte.

Ich mache den Anfang mit den werthvollen Beiträgen zur Kenntniss des Naphthalins, die, aus dem Laboratorium in Upsala hervorgegangen, in verschiedenen Aufsätzen sich in Oefvers. af Sv. Vet. Ak. Forhandl. publicirt vorfinden.

Von P. T. Cleve werden Versuche mitgetheilt über Nitrosulfonsäuren, das Sulfonaphthalid, die Naphtionsäure und einige neue Chlorderivate.

Die α -Nitronaphthalinsulfonsäure entsteht bei Nitrirung der α -Sulfonsäure, wurde aber vorzüglich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitronaphthalin dargestellt. Die Säure krystallisirt mit 4 aq.

in langen, strohgelben Prismen, löst sich leicht in Wasser, aber schwer bei Gegenwart von Schwefelsäure, so dass sie sich damit aus der Wasserlösung ausfällen lässt. Das Ueberführen zu Barium- oder Bleisalz kann also vermieden werden. Die Salze sind überhaupt leicht krystallisierbar, von lichtgelber Farbe, z. B. das Kaliumsalz mit $\frac{1}{2}$ aq. in grossen Tafeln, das Ammoniumsalz mit $1\frac{1}{2}$ aq. in Nadeln, das Silbersalz wasserfrei in monoklinen Prismen, die Barium- und Bleisalze mit 3 aq. u. s. w. Der Aethyläther schmilzt bei 101° , das Chlorid bei 113° . — Die entsprechende Amidosäure bildet ein leichtes, krystallinisches Pulver. Bei Behandlung mit salpetriger Säure entsteht daraus die α -Diazonaphthalinsäure $C_{10}H_6 \left. \begin{array}{c} NN \\ SO_3 \end{array} \right\}$ in gelblichen, nicht besonders explosiven Nadeln und endlich aus dieser beim Erhitzen mit Wasser das α -Dioxynaphtalin $C_{10}H_6(OH)_2$ in schwierig rein zu erhaltenden Nadeln, die sich nicht ohne Zersetzung schmelzen lassen. Die Lösung in Alkalien wird leicht unter Sauerstoffaufnahme braun.

Aus diesen Ergebnissen wird zuletzt die Folgerung gezogen, dass in dem enthaltenen Dioxynaphtalin beide OH die α -Stellung einnehmen, wobei doch wohl mit α diejenigen Angriffspunkte bezeichnet werden mögen, die den zwei wasserstofffreien Kohlenstoffatomen am nächsten liegen.

Die β -Nitrosulfonsäure entsteht bei Nitrirung der β -Sulfonsäure neben einer dritten, deren Bariumsalz sich leichter in Wasser löst. Die freie Säure bildet leicht lösliche, gelbe Nadeln. Die Salze sind meistens schwer löslich. Die Kalium- und Ammoniumsalze sind beide wasserfrei. Das Bariumsalz mit 1 aq. ist auch in kochendem Wasser schwer löslich. Der Aethyläther schmilzt bei 114° , das Chlorid bei 125.5° . Die β -Amidosulfonsäure krystallisirt in Tafeln wasserfrei oder in Prismen mit 2 aq. Das Diazoderivat liess sich nicht rein erhalten.

Schon 1837 beobachtete Berzelius als Nebenprodukte bei Darstellung der Sulfonsäure zwei in Wasser unlösliche Körper, das Sulfonaphtalid und Sulfonaphtalin. Nur das eine von diesen, das in Alkohol schwerer lösliche Sulfonaphtalid, liess sich in hinreichender Menge erhalten. Feine, weisse Nadeln, die bei 175.5° schmelzen. Zusammensetzung $(C_{10}H_7)_2SO_2$. Bei Behandlung mit PCl_5 bilden sich das β -Sulfonchlorid, Schmpkt. 212° , und ein bei 53° schmelzendes β -Chlornaphtalin $C_{10}H_7Cl$, das auch aus β -Naphtol mit PCl_5 erhalten wird. Es wäre also der Körper $\beta\beta$ -Sulfonaphtalid.

Die Naphtionsäure, aus Naphtylamin mit Schwefelsäure dargestellt, wurde in Alkohol aufgeschlemmt, durch salpetrige Säure in Diazonaphtionsäure $C_{10}H_6 \left. \begin{array}{c} N \\ SO_3 \end{array} \right\} N$ übergeführt. Gelbliches, explosives Pulver. Die Ueberführung in Dioxynaphtalin gelang nicht. Es wurde also mit PCl_5 destillirt.

Das erhaltene Dichlornaphtalin war dasjenige von Faust und Saame von 67.5° Schmpkt., weshalb aus verschiedenen Gründen angenommen wird, dass SO₂, OH und NH₂ beide die α -Stellung in demselben Benzolcomplexe einnehmen.

Von Chlorderivaten des Naphtalins werden ferner zwei Dichlornaphtaline beschrieben, durch Destillation der Chloride der beiden Sulfonsäuren mit PCl₅ erhalten, nämlich sog. δ -Dichlornaphtalin vom Schmpkt. 114° aus der α -Säure und ε -Dichlornaphtalin vom Schmpkt. 135° aus der β -Säure.

Die von A. Atterberg (l. c.) gelieferten Beiträge zur Kenntniss der Chlornaphtaline; über die Einwirkung von Chlor und Phosphorpentachlorid auf Nitronaphtaline, sind schon vom Verfasser selbst den Berichten mitgetheilt. B. IX, 926, 1187, 1730 ff.

In einer Akad. Abhandlung (Upsala 1877) wird endlich von O. Wichman alles bisher über die Chlornaphtaline Bekannte nebst eigenen Beiträgen zur Kenntniss derselben zusammengestellt. Es werden beschrieben:

A) Additionsprodukte: Das Dichlorid C₁₀H₈Cl₂, das Tetrachlorid C₁₀H₆Cl₄, das α -Monochlortetrachlorid C₁₀H₇Cl.Cl₄ von 131.5° Schmpkt. und eine β -Modification, aus β -Monochlornaphtalin mit Chlor erhalten, das bei gewöhnlicher Temperatur syrpförmig ist; ferner Dichlortetrachlorid C₁₀H₆Cl₂.Cl₄ in 3 Formen: αA Schmpkt. 172°, αB ölförmig, beide aus α -Dichlornaphtalin und β aus β -Dichlornaphtalin, vom Schmpkt. 172° und auch im übrigen von dem unter αA erwähnten sehr wenig verschieden, aber der Entstehung wegen bis weiteres als selbstständige Verbindung angenommen. Trichlordichlorid C₁₀H₅Cl₃.Cl₂ in 2 Formen: α - aus γ -Dichlornaphtalin mit Chlor, Schmpkt. 93°, und β Schmpkt. 152° aus Monochlornaphtalin in Essiglösung. Ein nebenbei entstehender Körper von 195° Schmpkt. scheint der Analyse nach ein Acetylderivat C₁₀H₆Cl₂O $\overset{\text{Cl}_3}{\underset{\text{C}_2}{\text{C}}}$ H₃O zu sein.

B) Substitutionsprodukte: Monochlornaphtalin C₁₀H₇Cl, α Kochpkt. 254°, β Schmpkt. 55.5°, Kochp. 256—258°. Dichlornaphtalin C₁₀H₆Cl₂ in 7 Formen: α Schmpkt. 35° aus dem Tetrachlorid mit Kali, β z. B. aus demselben bei Destillation Schmpkt. 67°, γ aus Nitronaphtalin mit Chlor (Atterberg) Schmpkt. 107°, δ Schmpkt. 114° und ε Schmpkt. 135° (Cleve), ζ Schmpkt. 83° (Atterberg) und η Schmpkt. 48° aus der β -Nitrosulfonsäure (Cleve). Trichlornaphtalin C₁₀H₅Cl₃ in 4 Formen: α Schmpkt. 81° aus dem α -Chlortetrachlorid mit Kali, β Schmpkt. 90°, γ Schmpkt. 103° und δ Schmpkt. 131°, sämmtlich aus Nitronaphtalinen (Atterberg). Tetrachlornaphtalin C₁₀H₄Cl₄ ebenfalls in 4 Formen: α Schmpkt. 130° aus Dichlortetrachlorid mit Kali, β Schmpkt. 194° aus Nitronaph-

talin (Atterberg), γ Schmpkt. 176° aus α -Dichlortetrachlorid *B* mit Kali und δ Schmpkt. 141° aus α -Trichlordichlorid mit Kali. Penta-chlornaphtalin $C_{10}H_3Cl_5$ von Gräbe aus Dichlornaphtochinon mit PCl_5 und endlich Perchlornaphtalin $C_{10}Cl_8$. Die Existenz des sog. Heptachlordinaphtalins $C_{20}H_9Cl_7$ von Faust und Saame wird bezweifelt.

In Bezug auf die Ansichten über die Constitution der Verbindungen u. s. w. muss ich auf die Abhandlung verweisen.

J. A. Carleson theilt Versuche mit (Vet. Ak. Oefvers.) über einige amidartige Derivate der Naphtalinsulfonsäuren oder die bei Einwirkung von Anilin, Aethylamin und Naphtylamin auf die Sulfonylchloride entstehenden Körper, wie $C_{10}H_7SO_2 \cdot NHC_6H_5$ aus der α -Säure bei 112° , aus β -Säure bei 132° schmelzend.

A. G. Ekstrand hat durch Beiträge zur Kenntniss der Sulfonsäuren des Retens (l. c.) seine früher erwähnten Untersuchungen über diesen Kohlenwasserstoff (B. IX, 855) weiter geführt. Bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht die Disulfonsäure $C_{18}H_{16}(SO_3H)_2$, zunächst als die schon von Fritsche beobachtete in haarfeinen Nadeln krystallisirende Doppelsäure mit $5H_2O \cdot 2SO_2$. Die reine Säure bildet leicht lösliche Nadeln mit 10 aq. Die Salze krystallisiren meistens in Nadeln. Die Barium- und Bleisalze sind ziemlich schwer löslich. Das Chlorid $C_{18}H_{16}(SO_2Cl)_2$ krystallisirt aus Eisessig in Prismen, Schmpkt. 175° . — Bei Erwärmung mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht die Trisulfonsäure. Sie ist noch leichter löslich und giebt mit Schwefelsäure keine Doppelsäure. Das verschiedene Aussehen der Barium- und Bleisalze bei Anwendung von rauchender Säure allein (haarfeine Nadeln) oder in Gemisch mit gewöhnlicher Säure (lange Prismen) konnte auf eine Isomerie hinweisen. Die völlig gleiche Zusammensetzung (18 aq. bei 15° und 3 aq. bei 100°) scheint doch dagegen zu sprechen.

Die fortgesetzten Untersuchungen von O. Petersson über die Molekularvolumina (Act. Soc. Ups.) sind vom Verfasser den Berichten mitgetheilt (B. IX, 1559, 1576), sowie auch die von O. Petersson und G. Ekman über das Atomgewicht des Selen (B. IX, S. 1210.).

So ebenfalls die somit in Vet. Ak. Oefvers. publicirten Untersuchungen von L. F. Nilsson über Chloroplatinate und Platonitrite (B. IX, 1056, 1722 ff.)

Ueber Cyanverbindungen des Goldes von C. G. Lindbom (Lund's Univ. Arsskrift.). Die nächste Veranlassung dieser Untersuchung war meine schon vor längerer Zeit gemachte Beobachtung über das Vermögen der Golddoppelcyanüre additive Verbindungen zu geben. Es sind jedoch auch die einfachen Salze bisher

ziemlich unvollständig bekannt. Nach dem positiven Metalle geordnet werden folgende Salze genauer untersucht. Aurocyankalium $\text{K Cy} \cdot \text{Cy Au}$. Himly's Methode mit Knallgold zeigte sich immer als die beste. Das reine Salz enthält kein Wasser. Auricyankalium $\text{K Cy} \cdot \text{Cy Au Cy}_2 + 1\frac{1}{2} \text{ aq.}$ Bildet sich ausschliesslich, wenn das angewandte Goldchlorid völlig neutral ist. Bei freier Säure tritt mit Cyankalium eine Zersetzung ein unter Bildung von Knallgold, woraus sich die gleichzeitige Entstehung von Aurosatz (Glasford und Napier) genügend erklärt. Der Wassergehalt wird gewöhnlich doppelt niedriger angenommen. Jodauricyankalium $\text{K Cy} \cdot \text{Cy Au J}_2 + \text{ aq}$ ist früher von mir analysirt worden. Bromauricyankalium $\text{K Cy} \cdot \text{Au Br}_2 + 3 \text{ aq.}$ Chlorauricyankalium $\text{K Cy}_2 \text{ Au Cl}_2 + \text{ aq.}$ ist, wie ich seinerseits bemerkte, nicht direct, wohl aber leicht aus dem Jodsalze mit Chlor zu erhalten. Aurocyannatrium $\text{Na Cy}_2 \text{ Au}$. Jodauricyannatrium ist kaum rein zu erhalten. Bromauricyannatrium $\text{Na Cy}_2 \text{ Au Br}_2 + 2 \text{ aq.}$, direct mit Brom. Aurocyanammonium $\text{Am Cy}_2 \text{ Au}$. Schon bei 100° wird Cyanammonium abgegeben, bei 150° vollständig. Aurocyanbarium $\text{Ba} \begin{matrix} \text{Cy} \cdot \text{Cy Au} \\ \text{Cy} \cdot \text{Cy Au} \end{matrix} + 2 \text{ aq.}$ mit den entsprechenden Auriverbindungen von Jod $\text{Ba Cy}_4 \text{ Au}_2 \text{ J}_4 + 10 \text{ aq.}$, Brom $\text{Ba Cy}_4 \text{ Au}_2 \text{ Br}_4 + 10 \text{ aq.}$ und Chlor $\text{Ba Cy}_4 \text{ Au}_4 \text{ Cl}_4 + 8 \text{ aq.}$ Aurocyanstrontium $\text{Sr Cy}_4 \text{ Au}_2 + 3 \text{ aq.}$, Jod-, Brom- und Chlor-Auricyanstrontium mit resp. 10, 7 — 10 und 8 aq. Aurocyancaesium $\text{Ca Cy}_4 \text{ Au}_2 + 3 \text{ aq.}$, Jod- und Bromauricyanstrontium, beide mit 10 aq. Aurocyancaesium wasserfrei, Bromauricyancaesium $\text{Cd Cy}_4 \text{ Au}_2 \text{ Br}_4 + 6 \text{ aq.}$ Aurocyanzink wasserfrei, Brom- und Chlor-Auricyanzink mit 8 und 7 aq. Aurocyancohalt Auricyancohalt $\text{Co Cy}_4 \text{ Au}_2 \text{ Cy}_4 + 9 \text{ aq.}$, Jod- und Brom-Auricyancohalt mit 10 und 9 aq. Die Leiden Wasserstoffsäuren $\text{HCy} \cdot \text{Cy Au}$ und $\text{HCy} \cdot \text{Cy Au}, \text{Cy}_2 + 1\frac{1}{2} \text{ aq.}$ liessen sich wegen eintretender Zersetzung nicht in fester Form genügend rein zur Analyse erhalten. Dass doch Himly's Goldcyanid $\text{Au}_2 \text{ Cy}_6 + 6 \text{ aq}$ jedenfalls, wie schon Gmelin bemerkt, die Auricyanwasserstoffsäure enthält, wurde durch die Reactionen des Körpers ausser Zweifel gestellt.

Die hübschen Ergebnisse der Untersuchung von E. Berglund über die Imidosulfonsäure (Lund's Univ. Arssk.) sind schon in ihren Hauptzügen den Berichten mitgetheilt (B. IX, 252, 853), so wie auch (s. 1896) über die später aufgefundene wahre Amidosulfonsäure $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$, deren (wie die Säure selbst) überhaupt schön krystallisirende Salze jetzt vollständiger beschrieben vorliegen.

Die fortgesetzten Untersuchungen von P. Claisson, durch die unsere Kenntnisse von den schwefelhaltigen organischen Körpern wesentlich bereichert worden sind, finden sich ebenfalls in Lund's

Univ. Arssk. oder sind der Wissenschaftl. Akademie überliefert worden. Ich kann mich jedoch auf einfache Erwähnung derselben beschränken, weil sie schon entweder, wie die eingehende Untersuchung über die Einwirkung von Rhodankalium auf Monochloressigsäure im Auszuge den Berichten mitgetheilt worden sind (B. X, 1346) oder, wie diejenigen über das Aethylmercaptan (vgl. Ber. IX, 854), das Verhalten der Alkalisulfide zum Wasser, die Aethylsulfinsäure und die Thioglycolsäure in der Zeitschr. f. pr. Ch. sich wenigstens im Deutschen gedruckt finden.

In einer Akad. Abhandlung (Upsala 1871) von N. Engström wurden Analysen von einigen Mineralien mitgetheilt, die seltene Erdarten enthalten, nämlich dem Orthite und Vasite, dem Erdmannite, Tritomite und Archenite. Die Analysen, denen die Erfahrungen der späteren Zeit auf diesem Gebiete zum Nutzen gekommen sind, zeichnen sich, wie es scheint, durch Genauigkeit und Vollständigkeit vortheilhaft aus. Für den Orthit, von dem mehrere Analysen verschiedener Fundorte vorliegen, wurden die Formeln $2(2\text{RO}, \text{SiO}_2) + 3\text{R}_2\text{O}_3, 4\text{SiO}_2$ mit 1 oder $2\text{H}_2\text{O}$. Die erstere = $\text{Si}_6(\text{R}_2)_3\text{R}_4\text{H}_2\text{O}_{26}$, welche mit der neueren Formel des Epidotes zusammenführt, wird als die wahre Formel des unzersetzen Orthites angenommen. Dass der Vasit nur ein zersetzter Orthit sei, war im Voraus zu erwarten. Der Erdmannit und der Tritomit gehören beide, wie zuerst der Verfasser bemerkt hat, zur Reihe der borsäurehaltigen Mineralien (7—8 pCt. B_2O_3). Die Formel des ersteren scheint derjenigen des Datholithes am nächsten zu kommen. Der Archenit aus Ytterby enthält Tantal- und Kieselsäure in ziemlich derselben Menge und scheint ein Zersetzungsprodukt der zahlreichen Tantal-Niobate dieses Fundortes zu sein.

Unter dem Namen Homilit beschreibt S. R. Paykull ein ebenfalls borsäurehaltiges Mineral von Brevig zusammen mit Erdmannit. A. E. Nordenskjöld berichtet über einige tantalhaltige Mineralien von Uto, Mikrolit und Mangantantalit, über Cyrtolit von Ytterby und krystallisirten Thorit von Arendel. A. Sjögren beschreibt als neues Langbanmineral Barytocalcit $\text{BaO}, \text{CaO}, 2\text{CO}_2$ (Geol. För. Förh.).

In einer in Lund ventilirten Akad. Abhandlung (Stockholm 1877) stellt H. Santesson eine grosse Menge von Bergartanalysen, zum grössten Theil an der geologischen Anstalt vom Verfasser selbst ausgeführt, kritisch zusammen, wodurch jedenfalls nicht unwichtige Beiträge zu diesem Theile der Geognosie geliefert werden. Die für jetzt fraglichen Gebirgsarten sind Gneiss mit 52, Hälleflintgneiss und Hälleflinta mit insgesamt etwa 140 Analysen. Auf die näheren Auseinandersetzungen des Verfassers einzugehen, ist hier nicht der Platz.