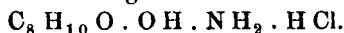


	Berechnet	Gefunden
C	57.7	57.6
H	5.7	5.4
N	13.5	13.8.

Ebenso verhalten sich Styrol, Tolylybutylen, Anethol, Amylen, worüber nächstens berichtet werden soll.

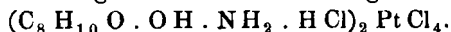
Bei der Reduction entstehen aus den Additionsprodukten, unter Abspaltung von Ammoniak, Basen, welche an der Stelle der  $N_2O_3$ -Gruppe eine Amido- und eine Hydroxylgruppe enthalten.

So liefert das Furfurbutylen ein schön krystallisirendes salzsaures Salz von der Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden
C	50.1	50.7
H	7.3	7.5
N	7.3	7.6.

Das Platinsalz zeigte die Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden
Pt	27.4	27.5.

Ebenso verhält sich das Phenylbutylen, indem das daraus gewonnene salzsaure Salz folgende Zahlen lieferte:

	Berechnet	Gefunden
N	6.9	6.9,

entsprechend der Formel:



Das Platinsalz hinterliess beim Glühen 26.4 pCt. Pt, die Formel:



verlangt 26.6 pCt. Pt.

Hiernach scheint es, dass sich das Anhydrid der salpetrigen Säure bei der Anlagerung in NO und ONO spaltet, so dass der entstehende Körper einerseits als ein Nitrososubstitutionsprodukt, andererseits als ein Salpetrigsäureäther zu betrachten ist. Hiermit stimmt das Verhalten bei der Reduction vollständig überein, da Nitrososubstitutionsprodukte dabei in Amidokörper, Salpetrigsäureäther in Alkohole verwandelt werden.

**386. Karl List: Darstellung einer Reihe magnetischer Verbindungen von der allgemeinen Formel  $RO$ ,  $Fe_2O_3$  oder  $R''Fe_2O_4$ .** (Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Verbindungen des Eisenoxyds mit den dem  $FeO$  isomorphen basischen Oxyden, welche in ihrer Zusammensetzung dem Magnet Eisenstein entsprechen, ist auffallend wenig bekannt geworden. In Gmelin-Kraut's Handbuch finden wir nur, dass Deville

MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in glänzenden, schwarzen Octaëdern beim Glühen von eisenhaltiger Magnesia in Salzsäuregas und Luft, und dass Ebelman ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in octaëtrischen Krystallen durch viertägiges Weissglühen eines Gemenges von Zinkoxyd und Eisenoxyd in Borsäure erhielt. Sollten sich diese Verbindungen nicht auf einfachere Weise, nicht auf nassem Wege erhalten lassen? Oder ist dies nur noch nicht geschehen, weil allgemein angenommen ist, dass, falls die Darstellung auf so leichtem Wege möglich wäre, es schon längst geschehen und bekannt geworden sein müsste? Diese Frage zu entscheiden, schien mir besonders deshalb eines Versuches werth, weil im glücklichen Falle sich hier eine Reihe von Verbindungen ergeben konnte, die mit dem Magneteisenstein auch dessen Verhalten gegen den Magneten theilen würden.

Ein günstiger Erfolg war am wahrscheinlichsten, wenn der *status nascendi* benutzt wurde. Ich begann daher damit, eine möglichst säurefreie Eisenchloridlösung mit überschüssigem Kalkwasser oder Zuckerkalk zu fällen; der helllederbraune Niederschlag wurde mit Kalkwasser gewaschen (um eine Zersetzung durch das Wasser zu vermeiden), rasch und vor Kohlensäure geschützt filtrirt, ausgepresst, schnell getrocknet und geglüht. Der Rückstand ist dunkelbraun, leicht zerreiblich und giebt ein braunes Pulver — gegenüber dem harten und schwer zu dunkelrothem Pulver zerreiblichen Glührückstände von reinem Eisenhydroxyd — und wird vom Magneten stark angezogen<sup>1)</sup>. Seine Zusammensetzung fand ich = CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wobei ich bemerke, dass ich, um bei der Analyse vollständige Trennung zu sichern, die Zersetzung der essigsäuren Lösung durch Kochen benutzte. Die Bariumverbindung erhielt ich durch Füllen der Eisenchloridlösung mit Barytwasser als hellbraunen Niederschlag, der, wie das Kaliumferrat behandelt, ebenfalls einen braunen, magnetischen Rückstand lieferte. Eine durch Auspressen von der Flüssigkeit möglichst befreite Probe verlor nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure 5 Mol. Wasser. Beim Auswaschen mit Wasser wird der Niederschlag zersetzt.

Besonders leicht lässt sich das Magnesiumferrat MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> darstellen. Man braucht nur eine möglichst neutrale Lösung von Eisenchlorid so lange mit frisch geglühter Magnesia zu versetzen, die mit Wasser zu einer Milch angerührt ist, als man die pulverige Magnesia in den flockigen Niederschlag übergehen sieht, welcher hierbei helllederbraun wird; reiner erhält man die Verbindung, wenn man eine verdünnte Lösung der äquivalenten Mengen von MgSO<sub>4</sub> oder MgCl<sub>2</sub> mit Kali- oder Natronlauge mischt und zuletzt vorsichtig so viel zu-

<sup>1)</sup> Ich bediente mich eines kleinen Magneten, welcher auf reines Eisenoxyd durchaus nicht einwirkte.

setzt, dass die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Die gewaschene oder nur ausgepresste und sogleich geglühte Verbindung liefert zusammen gesinterte, zimmtbraune Stücke, die stark vom Magneten angezogen werden; wenn der mit Wasser gewaschene Niederschlag im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und zerrieben wird, so liefert er beim Zerreiben ein hell-röthlich-braunes Pulver, das beim Glühen kaum seine Farbe ändert. Beim Erhitzen auf  $75^{\circ}$  bleibt das Gewicht constant; bei  $100$ — $120^{\circ}$  entweichen 6.1 pCt. Wasser und beim Glühen noch 20.3 pCt. Im Ganzen sind also 4 Mol. Wasser vorhanden (ber. 26.5); wäre der Niederschlag ein Gemenge der beiden Hydroxyde wie sie einzeln durch Fällen unter gleichen Umständen erhalten werden, so hätten nur 3 Mol. (oder 23.5 pCt.) Wasser entweichen können<sup>1)</sup>.

Manganoxydulferat erhält man durch Vermischen der chlorfreien Lösung äquivalenter Mengen  $MgCl_2$  und  $Fe_2Cl_3$  als schwarzbraunen Niederschlag, der mit ausgekochtem Wasser gewaschen und bei möglichstem Ausschluss der Luft gepresst und geglüht, einen braunschwarzen, stark magnetischen Rückstand giebt. Ein schwacher Magnet trägt Plättchen von 1 qcm Oberfläche.

Die Zinkverbindung liess sich nicht wie die vorhergehenden darstellen. Ich erhielt beim Glühen des Niederschlags einen nicht magnetischen Rückstand von rothem Pulver. Als ich jedoch ein Gemisch von äquivalenten Mengen  $ZnCl_2$  und  $FeCl_3$ , (erhalten durch Sättigen gleicher Mengen verdünnter Salzsäure mit Zinkstaub und Eisendraht) mit Kalilauge ausfällte und so lange mit Luft schüttelte bis kein Eisenoxydul mehr vorhanden war, blieb der Niederschlag auch beim Glühen hellbraun und wurde vom Magneten angezogen. — Diese grössere Schwierigkeit der Darstellung glaubte ich durch die geringe Basicität des  $ZnO$  erklären zu können, weil ich fand, dass aus den Lösungen von  $ZnCl_2$  alles Zink schon durch  $MgO$  ausgefällt wird; doch stimmt hiermit das später aufgefundene Verhalten des Zinkoxydes zum Eisenoxyd nicht überein.

Endlich habe ich noch die Nickeloxydulverbindung  $NiO$ ,  $Fe_2O_3$  durch Fällen und Glühen dargestellt. Der Niederschlag ist schmutzig lederbraun, getrocknet und zerrieben röthlich ochergelb — der Rückstand besonders stark magnetisch. —

Mit den sogenannten isomorphen basischen Oxyden  $RO$  ist indessen die Reihe der magnetischen Eisenoxydverbindungen noch nicht

<sup>1)</sup> Auch bei den folgenden durch Fällung erhaltenen Niederschlägen kann nur der Wassergehalt eventuellen Aufschluss darüber geben, ob ein Gemenge oder eine Verbindung vorliegt. In vielen Fällen muss aber der Wassergehalt der einzelnen Hydroxyde zuvor einer Revision unterworfen werden. Beim Nickelhydroxydul z. B., welches nach Schaffner bei  $100^{\circ}$  auf  $4NiO \cdot 5H_2O$  enthält, ist nicht bekannt, ob es, im Vacuum über  $H_2SO_4$  getrocknet, bei  $100^{\circ}$  schon Wasser verliert.

abgeschlossen. Stärker magnetisch fast als eine der vorher erwähnten ist das Kupferoxydferrat  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Diese Verbindung bildet sich auffallend leicht. Sogar geglühtes schwarzes  $\text{CuO}$  zersetzt ziemlich schnell eine neutralisirte Eisenchloridlösung und geht in den sich ausscheidenden, bräunlich gelben Niederschlag ein. Wird die Lösung äquivalenter Mengen von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_3$  und  $\text{CuSO}_4$  oder  $\text{CuCl}_2$  vorsichtig durch Kalilauge zersetzt, so dass die Flüssigkeit kein Kupfer mehr enthält, so erhält man einen voluminösen, schmutzighelllederbraunen Niederschlag, der im Vacuum über Schwefelsäure braun wird, und ein zimtbraunes Pulver liefert, welches 5 Mol. Wasser enthält, von denen eins schon bei  $120^\circ$  entweicht; der geglühte, etwas gepulverte Rückstand ist braunschwarz und giebt ein nelkenbraunes Pulver (frei von  $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Auch mit Bleioxyd erhält man auf analoge Weise eine magnetische Verbindung.

Bequemer aber ist das magnetische Kupferoxydferrat durch Glühen von äquivalenten Mengen der salpetersauren Salze zu erhalten. Man löst 3 Theile Kupfer und 5 Theile Eisen zusammen in Salpetersäure, dampft zur Trockne ein und erhält den Rückstand einige Zeit in heller Rothgluth; das rückständige schwarze Pulver wird vom Magneten so stark wie Eisenpulver angezogen. Doch selbst dieser geringe Umweg ist überflüssig. Man braucht nur oxydulfreies Kupferoxyd mit der doppelten Menge von fein gepulvertem Caput mortuum innig gemischt und auf den Boden eines Platintiegels zusammengedrückt einige Zeit in heller Rothglühhitze zu erhalten, so wird die Masse braunschwarz, sintert etwas zusammen und ist stark magnetisch. Uebereinstimmend hiermit liefert ein Gemisch von 3 Theilen gelbem Bleioxyd mit 2 Theilen Caput mortuum eine stark zusammengebackene Masse, die so stark magnetisch ist, dass ein kräftiger Lamellarmagnet Stücke von 0.3 g Gewicht, die die Polkante an einem Punkte berühren, festhält. Hiernach kann es uns nun nicht mehr verwundern, dass auch Gemenge von Magnesia oder Zinkweiss mit Caput mortuum bei anhaltender Rothglühhitze allmählig hellbraun und magnetisch werden. Die Anwendung höherer Hitzgrade bei Abschluss reducirender Einwirkungen behalte ich mir noch vor. Schliesslich kann ich noch constatiren, dass auch die Verbindungen des Eisenoxyds mit den Alkalien magnetisch sind. Dass Kalium- und Natriumcarbonat durch Eisenoxyd in der Glühhitze zersetzt werden, ist durch Mitscherlich und durch v. Salm-Horstmar bekannt, nicht aber erwähnt, dass die erhaltenen Verbindungen magnetisch seien. Ich glühte daher ein Gemenge von Eisenoxyd mit der äquivalenten Menge entwässerter Soda; die Farbe wurde bald grünlichgelb und die etwas gepulverte Masse wird vom Magneten direct angezogen.

Ich bin im Begriff, das hier Mitgetheilte in Manchem zu ergänzen und nach verschiedenen Richtungen weiter zu verfolgen. Durch diese

vorläufige Mittheilung mir das Vorrecht hierzu gesichert zu sehen, muss mir um so werthvoller sein, als ich hier eine Aufgabe gefunden habe, zu deren Lösung selbst die geringen Mittel ausreichen, über die ich augenblicklich verfügen kann.

### 387. Zd. H. Skraup: Ueber Cinchonin und Cinchonidin.

(Eingegangen am 17. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Monaten habe ich (Diese Berichte XI, 311) gelegentlich einer Mittheilung über Hydroderivate des Cinchonins aufmerksam gemacht, dass diesem nicht die übliche, sondern die Zusammensetzung  $C_{19}H_{22}N_2O$  zukommt und die Wahrscheinlichkeit ausgesprochen, dass ein gleiches für das Cinchonidin gelten könnte, sowie dass die Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat wahrscheinlich analoge Produkte giebt wie die des Cinchonins.

Diese Vermuthung hat sich vollauf bestätigt und ich erlaube mir im Nachstehenden die hauptsächlichsten Resultate mitzuthemen, die ich theils allein, theils in Gemeinschaft mit Hrn. G. Vortmann sammelte und die im Juliheft der k. k. Akademie der Wissenschaften in Wien ausführlicher dargelegt sind.

Das Cinchonin hat unzweifelhaft die Zusammensetzung  $C_{19}H_{22}N_2O$ .

Als Mittel vieler sehr gut übereinstimmender Analysen verschiedener Fractionen aus verschiedenen Cinchoninsorten wurde erhalten:

#### Cinchonin.

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{19}H_{22}N_2O$	$C_{20}H_{24}N_2O$
C	77.33 pCt.	77.55	77.92 pCt.
H	7.68 -	7.48	7.79 -
N	9.87 -	9.53	9.09 -

#### Platinsalz.

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{19}H_{22}N_2O(HCl)_2PtCl_4$	$C_{20}H_{24}N_2O(HCl)_2PtCl_4$
C	32.14 pCt.	32.25	33.28 pCt.
H	3.56 -	3.39	3.61 -
Pl	27.77 -	28.01	27.46 -
Cl	30.15 -	30.13	29.54 -

#### Neutrales Sulfat.

	Gefunden	Berechnet für	
		$(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4 + 2H_2O$	$(C_{20}H_{24}N_2O)_2H_2SO_4 + 2H_2O$
$SO_4H_2$	13.32 pCt.	13.57	13.06 pCt.
$H_2O$	5.17 -	4.99	4.80 -