

dargestellten Verbindung identisch zeigte. Er schmilzt unter Zersetzung bei 270°. Wird Harnstoff mit salzsaurem Naphtylamin auf 150—160° erhitzt, so entsteht, neben Dinaphtylharnstoff, auch eine namhafte Menge von Mononaphtylharnstoff, welcher durch mit sehr wenig Salzsäure angesäuertes Wasser ausgezogen werden konnte; er krystallisirt beim Erkalten der Lösung in glänzenden Nadeln und Blättern. Er konnte mit einem Originalpräparat des von H. Schiff (1856) aus Cyansäure und Naphtylamin dargestellten Naphtylharnstoffs verglichen werden und scheint mit demselben identisch zu sein. Naphtylharnstoff zersetzt sich bei längerem Erwärmen der wässrigen Lösung, indem gefärbte Substanzen entstehen. Rascher zersetzt er sich durch Erwärmen mit mässig concentrirter Salzsäure. Er erleidet auch Zersetzung bei 250° ohne vorher zu schmelzen. — Der Dinaphtylharnstoff giebt beim Erwärmen mit Kalilauge nur Naphtylamin, aber kein Ammoniak. Diese Reaction, sowie die Entstehung aus Dinaphtyloxamid, sprechen unzweifelhaft dafür, dass ein Naphtyl an je eines der beiden Stickstoffatome gebunden ist.

Das erste Heft 1879 der *Gazz. chim.* bringt eine ausführlichere Mittheilung von H. Schiff über Digallussäure, worin die bereits in diesen Berichten (XII, 33) im Auszug mitgetheilten Beobachtungen eingehender behandelt werden.

In demselben Heft befindet sich eine zweite Abhandlung von E. Pollacci über die Gährungserscheinungen des gegypsten Mostes und über die Bestandtheile des daraus erzeugten Weines. (Vgl. diese Berichte XI, 2033.)

100. R. Gerstl, aus London, den 27. Februar.

Aus der Königlichen Gesellschaft, 23. Januar: J. B. Hannay, „Das Mikrorheometer“. Verfasser resumirt die Arbeiten verschiedener Chemiker und Physiker¹⁾ über das Verhältniss zwischen chemischer Zusammensetzung einer Flüssigkeit und der Schnelligkeit, mit welcher dieselbe durch Capillarröhren fliesst, und versucht nachzuweisen, weshalb die einzelnen Forscher kein bedeutendes Resultat zu Tage gefördert hätten. Da für das in Rede stehende Phänomen — Durchgang von Flüssigkeiten durch Capillarröhren — kein allgemein angenommener Name existirte, so schlägt Verfasser dafür „Mikrorheosis“ vor und für das zur Bestimmung dieser Erscheinung dienende Instrument die Benennung „Mikrorheometer“. Der Verfasser benützte wässrige Lösungen einfacher Mineralsalze. Wo immer thunlich, hat er die Salze in den verschiedenen Lösungen nach Aequivalenten zunehmen

¹⁾ Poiseuille. *Ann. Chim. et Phys.* [3] VII, 50. — Graham, *Phil. Trans.* 1861, 373. — Guerout, *Compt. rend.* LXXIX, 1201; LXXXI, 1025.

lassen; wo dies wegen zu geringen Löslichkeitsgrades nicht anging, da wurde stets die Wirkung der in Lösung gegangenen Menge bestimmt, und es fand sich in allen Fällen, dass der Effect mit der Quantität des gelösten Salzes in gerader Proportion stand. Aus seinen Untersuchungen zieht der Verfasser folgende Schlüsse. a) Die Schnelligkeit des Durchflusses ist unabhängig von den sogenannten mechanischen Eigenheiten, wie der Krystallform, dem spec. Gewichte, dem Löslichkeitsgrade u. s. w., hängt aber innig zusammen mit der Masse der das Salz bildenden Elemente und dem Betrage der Energie, das zu dessen Bildung erfordert worden. Jedes Element hat in dieser Beziehung seinen eigenen Werth, den es in allen seinen Verbindungen beibehält. So haben z. B. alle Kalium- und Natriumsalze derselben Säuren eine constante Differenz. Ebenso hat jedes Base- und Säureradical einen in allen Combinationen gleichbleibenden Werth. b) Die Schnelligkeit der Mikrorheosis nimmt mit dem Verbindungswerte eines Elementes zu; Kalium steht diesbezüglich höher als Natrium, Barium als Strontium, Strontium als Calcium u. s. w. c) Die Mikrorheosis variirt mit der Energie der Verbindung; Nitrate nehmen die höchste Stelle ein, Chloride folgen, und unterhalb dieser kommen die Sulfate, die in der That erschöpfte Verbindungen sind.

Der Verfasser meint, dass dieses die Grundverhältnisse zwischen Verbindungsgewicht und Energie in einem chemischen Prozesse an's Licht bringende Instrument wohl eine wichtige Rolle in der chemischen Physik spielen dürfte, da mittelst desselben nicht nur die Menge der in einer Reaction entwickelten Energie bestimmt werden kann, sondern auch die Masse der in Verbindung getretenen Elemente, mit anderen Worten, es liefert die chemischen Aequivalente der Elemente.

30. Januar: G. F. Rodwell und H. M. Elder, „Ueber die Wirkung von Hitze auf Quecksilberjodid.“ Einer der Verfasser hatte vor einiger Zeit gefunden, dass die Ausdehnung von Jodsilber eine höchst abnormale ist. Quecksilberjodid zeigte das folgende Verhalten:

	Volum	Spec. Gew.
Flüssig bei 200°	1.1191147	5.286
Fest - - - - -	1.0190453	6.179
Gelbe, prismatische Form bei 126°	1.0115378	6.225
Rothe, octaëdrische - - -	1.0043337	6.276
- - - - - 0°	1.0009000	6.297.

Quecksilberjodid besitzt demnach einen Ausdehnungscoefficienten von 0.0000344706 für je 1° zwischen 0° und 126°; es erleidet sodann eine plötzliche Ausdehnung von 0.00720407 beim Uebergang von der octaëdrischen zur prismatischen Form, während es sich zwischen 126° und dem Siedepunkte (200°) unter dem noch höheren Coefficienten von 0.0001002953 für 1° ausdehnt.

R. Angus Smith, „Absorption von Gasen durch Holzkohle“. Vor vielen Jahren machte der Verfasser auf einer Versammlung der Brit. Assoc. eine vorläufige Mittheilung über die Menge verschiedener Gase, die von Holzkohle absorbiert wird, und sprach die Vermuthung aus, dass die Absorptionsvolumina der Gase ganze Zahlen wären, dass die Wechselwirkung zwischen Kohle und Gas auf der Grenzlinie zwischen Physik und Chemie stünde, und dass chemische Phänomene eine Erweiterung der physikalischen wären. Die Zahlen für die absorbierten Gasvolumina, die Verfasser damals angab, zeigten ein merkwürdiges Verhältniss untereinander; doch hielt er es für besser den endgültigen Schlussfolgerungen eine erneute Untersuchung vorangehen zu lassen. Es ist erwähnenswerth, dass die Resultate des Verfassers von Graham, der die Experimente wiederholt hatte, bestätigt wurden.

Die wiederholten Versuche haben Folgendes mit aller Sicherheit ergeben. Wird das Volum des absorbierten Wasserstoffs als Einheit genommen, so ist jenes von Sauerstoff 8. Nach Gewicht ausgedrückt wird, da Sauerstoff 16 mal schwerer ist als Wasserstoff, $8 \times 16 = 128$ mehr Sauerstoff dem Gewicht nach als Wasserstoff absorbiert. Allein diese Zahl ist das Quadrat des spec. Gewichtes vom Sauerstoff getheilt durch 2, oder das Produkt vom Atom- und specifischen Gewicht getheilt durch 2.

Ein ähnliches Verhalten ward beim Stickstoff erwartet, allein in Folge der Schwierigkeit, allen Stickstoff aus der Kohle fortzuschaffen, fällt die Absorptionszahl 4.52 ein wenig zu klein aus; dieselbe sollte 4.66 sein. Angenommen dies sei das rechte Gewicht des absorbierten Stickstoffs, so hat man $14 \times 4.76 = 65.3$, oder $\frac{14^2}{3}$, Sauerstoff is divalent, Stickstoff trivalent. Für Kohlensäure wird 484, d. h. 22^2 erhalten. Aus der Reihe der älteren Versuche sind die folgenden überraschenden Verhältnisse anzuführen:

	Volumina	
CO . . . 6		
CO ₂ . . 6 + 16	-	= 22
CH ₄ . . 6 + 4	-	= 10
NO . . . 8 + 4.66 ¹⁾	-	= 12.66.

Verfasser glaubt, der Gegenstand sei für eingehendere Untersuchungen reif. Ohne gegenwärtig in seinen Speculationen zu weit gehen zu wollen, glaubt er annehmen zu dürfen, dass das Resultat des Quadrirens der chemischen Atomzahlen und der Division des Quadrates durch gewisse, den einzelnen Gasen eigenthümliche Zahlen, ein neues, grösseres Molekül andeute. Oder es ist möglich, dass das freie Gas ein grösseres Molekül hat, und dass dieses sich, in

¹⁾ Stickstoff = 4.9.

chemische Verbindung eingehend, spaltet. Die Existenz grösserer Moleküle dürfte uns die organischen Verbindungen und alle jene Fälle, wo die chemische Verbindung eine nur ganz schwache ist, begreiflich machen.

Aus der Chemischen Gesellschaft, 20. Februar: J. H. Gladstone und A. Tribe, „Untersuchungen über die Wirkung von Stoffen in nascirendem und occludirtem Zustande. — Wasserstoff.“ Frühere Versuche ¹⁾ haben ergeben, dass diese beiden bisher als verschieden angesehenen Zustände einander sehr nahe stehen, wenn nicht gar identisch sind, dass in der That die Thätigkeit des sogenannten nascirenden Wasserstoffs nichts weiter sei als die Folgen von dessen inniger Vereinigung mit den Metallen, welche zur Freimachung des Elementes benutzt werden. Um diesen Schluss eingehender zu prüfen, haben die Verfasser nascirenden Wasserstoff auf Salpeter- und Schwefelsäure einwirken lassen. Sie entschieden sich für elektrolytischen, in der Säure selbst erzeugten Wasserstoff. Es war schon lange bekannt ²⁾, dass bei der Elektrolyse sehr starker Salpetersäure kein Wasserstoff frei wird, sondern Salpetrigsäure und später im Gange der Zersetzung scheinbar auch Stickoxyd; dass hingegen beim Verdünnen der Säure mit der gleichen oder einer grösseren Menge Wasser nichts anderes als Wasserstoff auftritt.

Wenn nun die Oxydation des Wasserstoffs in der Elektrolyse starker Salpetersäure darauf beruht, dass derselbe in occludirtem Zustande sich befindet, so würde die Reduction der Säure insofern von ihrer eigenen Stärke abhängen, als hierdurch die Entladung der mit Wasserstoff chargirten Elektrode begünstigt würde. Es folgt hieraus, dass bei einer gegebenen Concentration der Säure, die Menge des frei gewordenen Wasserstoffs ein gewisses Verhältniss zur Schnelligkeit der Zersetzung besitzen sollte; denn fände die Entbindung des Gases langsamer statt als dessen Occlusion, oder wenigstens nicht schneller, so sollte kein Wasserstoff aus der Flüssigkeit entweichen; wäre aber die Bildung des Wasserstoffs rascher als dessen Absorption durch die Platinelektrode, so müsste etwas Gas frei werden. Die jüngsten Versuche der Verfasser bestätigen diese Ansicht. Sie bedienten sich in ihren Experimenten desjenigen Apparates, den Hofmann zur Illustration der Volumzusammensetzung des Wassers beschrieben hat. Die einzelnen Versuche dauerten in allen Fällen so lange, bis dieselbe Menge (35 ccm) Sauerstoff sich an der Anode angesammelt hatte. Hier folgen die Resultate:

¹⁾ Diese Berichte XI, 1265.

²⁾ Faraday, Journ. Pharm. 4. XIII, 266—270.

Grove Zelle	Stärke der Säure	Dauer des Experiments in Minuten	Negativer Pol		
			Reduct. in ccm von Sauerst.	Freier Wasserst. in ccm	Dem freige- machten NH äquiv. H
1	1 [68.2 pCt.]	180	31.5	0	0
2	-	55	28.4	-	-
4	-	22	28.8	-	-
8	-	10	29.4	-	-
1	1:1	215	30.6	-	-
2	-	42	29.0	2	-
4	-	19	24.2	9	-
8	-	8	16.8	22	Spur
2	1:2	61	17.0	30	2
4	-	18	0.5	65.7	0
8	-	8	0.3	68.7	-

Wie hieraus ersichtlich, fanden die Verfasser ihre Vermuthung bestätigt. Die folgende Erscheinung verdient besondere Hervorhebung. Im zweiten, dritten und vierten Versuche mit der 1:1 Säure hörte die Entwicklung des Wasserstoffes nach drei Minuten plötzlich und gänzlich auf; im ersten Versuche mit der 1:2 Säure in 40 Minuten. Diese nur im Anfange stattfindende Entbindung von Wasserstoff ist bereits von Bourgoin und später von Schönbein beobachtet worden; Letzterer schrieb sie einem eigenthümlichen Zustande der Platinelektrode zu. Die Verfasser setzen sie auf Rechnung der auftretenden Salpetrigsäure. Ein Gemisch wässriger Lösungen von Kalinitrat und Kalinitrit erleidet gleichzeitige Zersetzung durch das Kupfer-Zink-Paar¹⁾. Die vorstehend erwähnten Versuche zeigen, dass dies auch mit ihren Wasserstoff-Analogen stattfindet, und zwar oxydirt das Gemisch besser als Salpetersäure für sich.

Um die Wirkung des occludirten Wasserstoffs zu studiren, hatte man vor Allem reines Platin darzustellen. Ein Platinsalz wurde durch ein alkalisches Formiat niedergeschlagen, der Niederschlag gewaschen, getrocknet, mit concentrirter Salpetersäure ausgekocht und wieder gewaschen und getrocknet. So vorbereitetes und gereinigtes Platin erwies sich ohne alle Wirkung auf Salpetersäure. Es wurde durch Erwärmen auf 100° und Abkühlenlassen in Wasserstoff mit diesem Gase beladen.

In einem Probeversuch, in welchem reine Salpetersäure von 68 pCt. auf etwa 30 g des wasserstoffbeladenen Metalles geträpelt wurde, entwickelte sich eine so heftige Reaction, dass das Platin rothglühend ward. Einige hierauf folgende quantitative Versuche zeigten

¹⁾ Diese Berichte XI, 400.

unwiderleglich, dass Wasserstoff in Verbindung mit einem Metalle, das von Salpetersäure nicht angegriffen wird, leicht oxydirt wird. Die Frage, ob dies auch dann der Fall wäre, wenn das betreffende Metall der Säure nicht widerstehen könnte, suchten die Verfasser durch Substitution von Palladium für Platin zu entscheiden. Ungefähr 18 ccm von 1 : 1 Säure wurden rasch auf 2.5 g Palladium, das mit 120 ccm Wasserstoff imprägnirt war, gegossen. Das Metall löste sich vollständig, wengleich etwas langsam, und ohne dass eine Spur von Gas frei wurde.

Bei ähnlicher Behandlung von durch wiederholte Destillation gereinigter Schwefelsäure von 98.2 pCt. Gehalt mit elektrolytischem Wasserstoff wurde Sauerstoff an der Anode frei, Schwefel und reiner Wasserstoff an der Kathode, Resultate die schon 1834 von Faraday angegeben worden sind. Sobald der Strom durch die Säure zu passiren begann, lagerte sich am negativen Pol ein dünnes Häutchen von Schwefel ab, das nach und nach dicker ward, was das Auftreten von Wasserstoff erklären dürfte, indem eine solche Schicht die Absorption des Gases durch das Platin sehr verzögern muss. Die folgenden Mengen von Wasserstoff wurden erhalten, wenn in allen drei Fällen die Reaction so lange gedauert hatte, bis sich an der Anode 11.5 ccm Sauerstoff (gemengt mit etwas Ozon) angesammelt hatte.

2 Zellen 185 Minuten 18 Wasserstoff

4 - 60 - 23 -

8 - 23 - 26 -

Die gänzliche Abwesenheit von Schwefligsäure wäre eben durch das Auftreten dieser grossen Menge von Wasserstoff und dessen rasche Entbindung zu erklären, indem nämlich dieses Gas sich allen Sauerstoffs im Säuremolekül zu bemächtigen im Stande ist. Die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, wurde ein Versuch mit nur einer einzigen Zelle gemacht. Die Wirkung war eine ungemein langsame, in 10 Tagen hatten sich an der Anode nur etwa 1.5 ccm Gas gesammelt, und weder Gas noch Schwefel fand sich an der Kathode, hingegen enthielt die Flüssigkeit eine bemerkenswerthe Menge von Schwefligsäure.

Sorgfältig gereinigtes Palladium ist ohne Wirkung (oder nur von höchst geringer) auf Schwefelsäure, wenn es mit derselben in Berührung gebracht wird. Beim Versuch mit hydrogenisirtem Palladium verbreitete sich sogleich der starke Geruch von Schwefligsäure. Mehrere quantitative Versuche stellten das Auftreten dieser Säure ausser allen Zweifel. Wurde Platin statt Palladium als Wasserstoffträger benutzt, so war das Ergebniss wesentlich dasselbe, und verlief die Reaction minder kräftig.

Es herrschen zwei Ansichten über den eigentlichen Vorgang in der Reduction von Salpeter- und Schwefelsäure durch Metalle; der einen zufolge ist die Reduction das Ergebniss directer Wirkung seitens

des Metalles; zufolge der anderen wirkt das Metall direct nur im Anfangstadium und überlässt dann die Reductionsthätigkeit dem nascirenden Wasserstoff. Die Richtigkeit der letzteren Ansicht würde festgestellt sein, wenn das Auftreten freien Wasserstoff experimentell nachgewiesen wäre. Durch Anwendung von Magnesium, als eines Metalles von hoher Energie und eines im Verhältniss zum Metall sehr grossen Volums von Säure (diese letztere Vorsicht, um den Einfluss der Reductionsprodukte möglichst zu verringern) wurde der gewünschte Beweis leicht gewonnen.

O. N. Witt, „Ueber von Diazokörpern abstammende Farbstoffe.“ Es war dies eine Art von historischer Skizze, in welcher des Verfassers Arbeiten, sowie jene von Baeyer, Caro, Griess, Jäger u. A. über die Amido- und Oxyderivate der Azokörper übersichtlich besprochen wurden. Da die erwähnten Untersuchungen fast alle in Originalmittheilung in diesen Blättern¹⁾ erschienen sind, so ist eine weitere Andeutung hier unnöthig.

J. T. Brown, „Ueber einige Methoden der Dampfdichtebestimmung.“ Einige der wohlbekanntesten und allgemeinen für gut und verlässlich gehaltenen Methoden wurden in dieser Mittheilung kritisirenden Bemerkungen unterworfen.

J. J. Dobbie und W. Ramsay, „Ueber die Zersetzungsprodukte des Chinins und verwandter Alkaloide²⁾“. Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin liefern bei der Oxydation mit Permanganat Säuren, welche in allen Beziehungen identisch erscheinen und in der Analyse sich als Tricarbopyridinsäure, $C_8H_5NO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$, erweisen. Zahlreiche Salze dieser Säure wurden dargestellt und sind in dieser Mittheilung beschrieben. Hauptergebniss der Untersuchung ist die Bestätigung der Vermuthung, dass die Cinchonaalkaloide den Pyridinbasen ganz nahe verwandt sind.

In der Royal Institution hielt Hr. Roscoe am 21. d. einen Vortrag über „Eine neue chemische Industrie.“ Gegenstand desselben war die Beschreibung von C. Vincent's Process zur Gewinnung von Methylchlorid aus der sogenannten Vinasse, dem nach Abdestilliren des Alkohols bleibenden Rückstande der Rübenmelasse. Statt dieselbe, wie es bis vor zwei, drei Jahren geschah, auf offenem Feuerbeerde zu calciniren, führt Hr. Vincent diese Operation (nach vorangegangener Concentration in offenen Pfannen) in gusseisernen Retorten aus, um die sich verflüchtigenden Bestandtheile aufzufangen. Ein Theil derselben wird beim Abkühlen auf die gewöhnliche atmosphärische Temperatur flüssig; der gasförmig bleibende Theil wird zum Heizen der Retorten abgeleitet. Die Destillationsflüssigkeit besteht aus Ammoniak-

¹⁾ Siehe namentlich Jahrg. X.

²⁾ Diese Berichte XI, 258, 324.

wasser und Theer; der letztere wird nach Zusatz von Schwefelsäure im Ueberschuss destillirt; es geht Methylalkohol über, und aus dem Rückstande krystallisirt beim Abkühlen schwefelsaures Ammoniak. Die Mutterlauge, die das Trimethylamin enthält, wird so weit eingengt, dass der Siedepunkt der concentrirten Flüssigkeit ungefähr 260° ist. Jetzt beginnt eine lebhafte Entwicklung von Gas, das aus freiem Trimethylamin und Methylchlorid besteht. Wenn die Temperatur der Masse 305° erreicht hat, so finden sich in der Retorte nur noch Ammonsalze und Monomethylamin, und endlich bei ungefähr 325° ist die Zersetzung vollendet. Die in dieser Destillation abziehenden Gase leitet man durch Salzsäure, in welcher die alkalischen Produkte zurückgehalten werden, während das Methylchlorid durchgeht und in einem Gasometer über Wasser aufgefangen wird. Die salzsaure Lösung wird durch Erhitzen bis auf 140° concentrirt und dann abkühlen gelassen; nach dem Ausscheiden des Salmiaks unterwirft man die Mutterlauge abermaliger trockner Destillation.

Das Methylchlorid wird, nachdem es vorher gut getrocknet worden, in eiserne oder kupferne, mit Schraubenschlusshäbhen versehene Cylinder gepumpt, in diesen durch Druck flüssig gemacht und ist so nun zur Versendung geeignet. Durch Verdunstung erniedrigt sich die Temperatur des Methylchlorids auf -23° , und dieser Grad kann bis auf -55° herabgedrückt werden, wenn man die Verdunstung durch Durchleiten von trockener Luft befördert. Man hat somit in dieser Flüssigkeit ein ausgezeichnetes Gefriermittel. Hr. Roscoe führte mittelst eines sehr einfachen, das Methylchlorid enthaltenen Apparates eine Masse von fünf Pfund Quecksilber in festen, hämmerbaren Zustand über.

Die andere und wichtigere Anwendung des Methylchlorides findet, wie bekannt, bei der Darstellung der sogenannten methylyrten Anilinfarben statt; seine Benützung in dieser Richtung war, wie gesagt, schon einige Zeit bekannt, allein die Gewinnung dieser Körper in grossen, fabrikmässigen Massen ist erst durch die von Hrn. Vincent herbeigeführte Erniedrigung der Herstellungskosten des Methylchlorids möglich geworden. Die folgenden Daten dürften einen Begriff von der Bedeutung der neuen Industrie geben. In den grossen Destillirwerken der HH. Tilloy Delaune & Comp. in Courrières, die von Hrn. Vincent dirigirt werden, kommen täglich 90 000 kg Melasse zur Verarbeitung, aus welchen 25000 l reiner Alkohol von 90° G. L. Stärke, mit Hinterlassung von 40000 kg Vinasse, erhalten werden; diese giebt 10000 kg Kalisalze, und als Condensationsprodukte einerseits 1600 kg Ammonsulfat, 100 kg Methylalkohol und 1800 kg concentrirte Mutterlaugen von Trimethylaminsalzen, und andererseits 4000 kg Theer, aus dem 360 kg Oel und 2000 kg Ammoniakwasser abdestillirt werden.