



Die Reaction geht beim Hydrochinon übrigens weniger glatt von Statten, als beim Phenol und Resorcin.

Das Dibenzohydrochinon ist isomer dem Dibenzoresorcin; eine dem Benzoresorcin¹⁾ isomere Verbindung wurde beim Hydrochinon nicht beobachtet. Es scheint demnach, dass die Neigung der isomeren zweiatomigen Phenole, eine oder zwei Benzoylgruppen in sich aufzunehmen, ausser durch Temperaturverhältnisse auch beeinflusst wird durch die relative Stellung der Hydroxylgruppen. Es drängen sich hier theoretische Betrachtungen auf; indessen erscheint es angemessen, letztere zu verschieben, bis sich aus der weiteren Untersuchung anderer Phenole ein umfangreicheres thatsächliches Material ergeben hat, auf Grund dessen sich ein grösserer Gesichtskreis für allgemeine Schlussfolgerungen eröffnet.

Correspondenzen.

178. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In den Annalen der Chemie, Bd. 195, befinden sich in ausführlicher Beschreibung die Untersuchungen von Hübner über „Nitrosalicylsäuren und die Isomeren der Benzolabkömmlinge“, ferner von Fittig und seinen Schülern die „Untersuchungen über ungesättigte Säuren“, welche in kurzen Notizen von beiden Forschern in den Jahren 1877—78. der Gesellschaft mitgetheilt worden sind. In gleicher Weise ist die folgende Untersuchungsreihe von Städel und von Denzel über „Halogensubstitutionsprodukte des Aethans“ den Mitgliedern der Gesellschaft bekannt, wie auch die Abhandlung des Hrn. L. Jawein „über die aus den tertiären Hexylalkoholen entstehenden Hexylene und über deren Polymerisation“.

Die HH. W. Städel und E. Halm beschreiben einen „Apparat zur Regulirung und Variirung des Drucks bei Destillationen, Siedepunktsbestimmungen u. s. w.“, welcher die Ausführung von Destillationen sowohl bei erhöhtem als auch vermindertem Druck gestattet.

Hr. G. F. Becker giebt eine Anleitung zur Reduction der Wägen auf den luftleeren Raum bei chemischen Analysen.

¹⁾ O. Doebner und W. Stackmann, diese Berichte XI, 2271.

Hr. E. Schöne berichtet in einer dritten Abhandlung über seine Untersuchungen über das Wasserstoffsperoxyd. Nach seinen Beobachtungen scheidet Wasserstoffsperoxyd aus Jodkalium Jod aus, jedoch tritt die Reaction um so später ein, je verdünnter die Lösung des Superoxyds ist, stets aber ist die Reaction von einer Sauerstoffentwicklung begleitet. Es ist demnach die Wirkung des Jodkaliums auf das Wasserstoffsperoxyd im Wesentlichen eine katalytische, durch das Jodkalium wird das Wasserstoffsperoxyd veranlasst, sich zu zersetzen in Wasser und Sauerstoff, während das Jodkalium nur zum sehr kleinen Theil seinerseits oxydirt wird. Hr. Schöne erklärt den Vorgang in der Weise, dass zunächst das Jodkalium durch Wasser zum Theil in Kaliumhydrat und Jodwasserstoffsäure zersetzt wird, dass dann Kaliumhydrat und Wasserstoffsperoxyd sich umsetzen zu Kaliumsuperoxyd und Wasser, Jodwasserstoffsäure und Wasserstoffsperoxyd zu Wasser und freiem Jod und dass endlich das Jod und das Kaliumsuperoxyd sich umwandeln in Jodkalium und Sauerstoff. Es erfolgt daher stets die völlige Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds erst nach längerer Zeit und um so langsamer, je verdünnter die Lösung ist, andererseits ist die Menge des ausgeschiedenen Jods stets geringer, als dem Superoxyd entspricht. In derselben Weise erklärt Hr. Schöne die Zersetzung des Superoxyds durch concentrirte Lösungen von Haloidsalzen der Alkalien und alkalischen Erden.

Im dritten Heft desselben Bandes der Annalen (195) befindet sich zunächst die den Mitgliedern der Gesellschaft bekannte Untersuchung des Hrn. O. Jacobsen „über die Produkte des Schmelzens von mesitylenschwefelsaurem Kalium mit Kaliumhydrat“. Alsdann bespricht Hr. H. Schiff eine Modification der von Piria zuerst angegebenen und wenig bekannt gewordenen Methode zur Bestimmung der Haloide in organischen Substanzen, welche darin besteht, dass man die Substanz mit Soda (bei Jodbestimmungen, oder mit einem Gemenge von Soda und Kalk in einen kleinen Platintiegel bringt, diesen völlig füllt, in einem grösseren Tiegel umstülpt und den Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln mit Soda und Kalk füllt. Durch Glühen des Tiegels wird die Zersetzung der Substanz bewirkt.

Hr. Sommaruga hat die Dampfdichte des Indigblaus bestimmt und das Molekulargewicht desselben zu $C_{16}H_{10}N_2O_2$ gefunden. Die Methoden zur Reindarstellung des Indigblaus, ebenso die Ausführung der Dampfdichtebestimmung sind eingehend beschrieben.

Hr. Hilger theilt die Untersuchung eines diabetischen Harns, welcher Acetessigäther enthielt, mit. Den Acetessigäther hat er durch Salzsäure in Aceton und Alkohol zerlegt und das Aceton nach vorsichtiger Oxydation als Ameisensäure nachgewiesen, ausserdem hat er die Quantität des Acetessigäthers im Harn durch Umwandlung desselben in Jodoform und Wägen des letzteren bestimmt.

Hr. Hilger hat ferner das Solanin nochmals analysirt und berechnet aus seinen Analysen die Formel $C_{42}H_{87}NO_{15}$, eine daraus dargestellte Acetylverbindung enthielt 23.7 pCt. Acetyl, nach seiner Berechnung sechs Acetylgruppen. Bei der Zersetzung des Solanins durch verdünnte Salzsäure erhielt er 36 pCt. Zucker (mittelst Fehling'scher Lösung bestimmt) und Solanidin, für welches er nach seinen Analysen die Formel $C_{26}H_{41}NO_2$ aufstellt. Bei der Acetylierung des Solanidins erhielt er 35.4 pCt. Acetyl, es würden alsdann fünf Acetylgruppen eingetreten sein. Aus den Formeln für Solanin und Solanidin und der Menge des gefundenen Zuckers lässt sich keine Reaktionsgleichung herstellen.

Hr. R. Sendtner hat einige Uransalze der Selensäure und selenigen Säure beschrieben.

Hr. Menschutkin beschreibt seine Versuche über die Bildung der zusammengesetzten Aether, welche durch kurze Mittheilungen sowohl des Hrn. Menschutkin selbst wie des Petersburger Correspondenten den Mitgliedern der Gesellschaft bereits bekannt sind.

Hr. C. Stahlschmidt hat die von ihm entdeckte Polyporsäure, $C_9H_7O_2$, weiter untersucht. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird sie zersetzt in eine in heissem Wasser leicht lösliche Säure, $C_9H_9O_2$, Hydropolyporsäure, die bei 162° schmilzt und in eine bei 156° schmelzende, in Wasser unlösliche Säure $C_{10}H_9O$. Von der Hydropolyporsäure sind mehrere Salze und Aether dargestellt worden. Das Natriumsalz $C_9H_8NaO_2 + 2H_2O$ bildet farblose Prismen, das Bariumsalz ist wasserfrei, das Mangansalz enthält 3 Atome Wasser, das Kupfersalz ist ein hellblauer, das Kobaltsalz ein weisser Niederschlag, das Bleisalz ist amorph. Der Methyläther krystallisirt, der Aethyläther ist eine dicke, ölige Flüssigkeit.

Durch concentrirte Salpetersäure wird die Polyporsäure in eine Nitroverbindung $C_9H_6(NO_2)O_2$ verwandelt, zugleich entsteht etwas Benzoësäure. Durch chloresures Kalium und Salzsäure entstehen mehrere Chlorverbindungen, von denen eine in heissem Wasser löslich ist und vielleicht die Zusammensetzung $C_9H_7Cl_2O_2$ besitzt. Die anderen Chlorverbindungen sind nur in Weingeist löslich und von diesen krystallisirt eine beim Erkalten in goldgelben, bei $109-110^{\circ}$ schmelzenden Krystallen und ist $C_8H_6Cl_2O$ zusammengesetzt, während ein Theil nicht zum Krystallisiren zu bringen ist.

Durch Brom wird die Polyporsäure in unkrystallisirbare Produkte übergeführt.

Hr. H. Gerresheim hat die sog. Millon'sche Base, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberoxyd entsteht, einer erneuten Untersuchung unterzogen. Nach seinen Analysen hat die gelb gefärbte Base die Zusammensetzung $Hg_4O_3N_2H_4 + 2H_2O$;

ist unlöslich in Weingeist, Aether etc. ist aber namentlich in heissem Wasser (1:1700) etwas löslich, wird durch Kalilauge nicht verändert, geht beim Erwärmen in einen braunen Körper über, indem sie $\frac{1}{3}$ des Stickstoffs und $3 \text{ H}_2\text{O}$ verliert, und giebt mit Säuren Salze. Mit Salpetersäure giebt sie ein weisses, in Salpetersäure unlösliches Salz, mit Salzsäure zunächst auch ein weisses Salz, das aber durch überschüssige Salzsäure zersetzt wird, mit verdünnter Schwefelsäure ein im Ueberschuss der Säure unlösliches Sulfat. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie unter Wasserentziehung braun und zersetzt sich beim Erwärmen damit unter Entwicklung von schwefliger Säure. Mit Essigsäure liefert sie ein in überschüssiger Essigsäure lösliches Acetat. Aus dieser Lösung werden durch Mineralsäuren die betreffenden Salze gefällt. Im Allgemeinen sind ihre Salze weiss oder gelblich weiss, nur wenn die Säure gefärbt ist, hat auch das von ihr derivirende Salz seine besondere Farbe. So ist das Quecksilberpermanganat roth, das Chromat gelb, das Jodid gelb. Durch Natronlauge wird das Acetat aus seiner Lösung als solches gefällt. Die Base entzieht ferner, im Ueberschuss angewendet, allen löslichen und vielen unlöslichen Salzen die Säure, ohne selbst in Lösung zu gehen. Schüttelt man z. B. die Base mit einer Lösung von Chlorkalium, so enthält das Filtrat nur Kaliumhydrat, keine Spur von Chlor, selbst schwefelsaurer Baryt, mit der Base gemischt und mit Wasser übergossen, liefert im Filtrat Barythydrat. Die Unlöslichkeit der Base und ihrer Salze hat Hr. Gerresheim benutzt, um aus sehr verdünnten ammoniakalischen Lösungen das Ammoniak quantitativ zu bestimmen. Die Methode ist nur brauchbar, wenn im Liter Flüssigkeit weniger als 0.01 g Ammoniak vorhanden ist. Alsdann versetzt man die Flüssigkeit mit mindestens 5 Aeq. Quecksilberchlorid auf je 1 Aeq. Ammoniak und fügt Natriumcarbonat zu. Der entstandene Niederschlag kann entweder nach 24stündigem Stehen filtrirt, bei 100° getrocknet und gewogen werden (seine Zusammensetzung ist $\text{Hg}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$), oder er kann nach dem Filtriren und Auswaschen in Salzsäure gelöst, mit Natronlauge und Schwefelnatrium destillirt und im Destillat das Ammoniak bestimmt werden.

Hr. Gerresheim hat auch Versuche über die Einwirkung organischer Haloidverbindungen auf die Base angestellt. Jodäthyl erzeugt bei 100° die Doppelverbindung von Teträthylammoniumjodid-Quecksilberjodid $2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ} + 3\text{HgJ}_2$, welche bei $153-154^\circ$ schmilzt. Bromäthyl erzeugt, wenn auch langsamer, das entsprechende Doppelbromid, welches bei $147-150^\circ$ schmilzt. Bei der Einwirkung von Chloroform entsteht ein gasförmiger Körper, ausserdem Ammoniak, Quecksilbercyanid, dann das Chlorid und das Formiat der Base. Mit Schwefelkohlenstoff giebt sie das Sulfocarbonat als braunschwarze Masse.

„Eine selbstthätige Wasserquecksilberluftpumpe“, eine Combination der gewöhnlichen Wasserluftpumpe mit der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe ist von Hrn. L. v. Babo construiert worden und in den „Berichten über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. B.“ ausführlich beschrieben.

Im Archiv der Pharmacie (Heft 1) berichtet Hr. A. v. Lösecke über Versuche, die er „über die Bildung und Bedeutung des salpetrigsauren Ammoniums“ angestellt hat. Hr. Lösecke hat gefunden, dass die Quantität des beim Verdunsten des Wassers auftretenden Ammoniumnitrits nicht unbeträchtlich ist und dass die grösste Menge sich bilde, wenn die Verdunstung bei Zimmertemperatur vor sich geht. 51 Wasser enthielten nach dem Verdunsten auf 15 ccm soviel Ammoniumnitrit, dass auf 100000 Th. Wasser 0.76 Th. Stickstoff oder 2.96 Salpetersäure kamen. Hr. v. Lösecke macht deshalb darauf aufmerksam, dass wahrscheinlich der Stickstoff der Atmosphäre bei dem Verdunstungsprocess der Pflanzen an der Blattoberfläche, ferner beim Verdunsten des Wassers von der Erdoberfläche Ammoniumnitrit liefere und so für den Lebensprocess der Pflanzen nutzbar gemacht würde.

179. Ad. Kopp, aus Paris, den 8. März 1879.

Ueber die Chrom-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickelamalgame und eine neue Methode der Darstellung des metallischen Chroms von Hrn. Moissan (Compt. rend. LXXXVIII, 4). Wird eine concentrirte, wässrige Lösung von Chromchlorür mit dickflüssigem Natriumamalgam geschüttelt, so zersetzt ein Theil des Natriums das Wasser; das gebildete Natronhydrat fällt Chromoxyd, während ein anderer Theil des Natriumamalgams Chlornatrium und Chromamalgam bildet. Durch Schütteln mit kochendem Wasser wird dieses Amalgam vollständig von dem Natrium befreit. Es ist flüssig und überzieht sich an der Luft mit einer schwarzen Schicht von Oxyd. Auf 350° im Wasserstoffstrom erhitzt, lässt es metallisches Chrom als Rückstand zurück als eine schwarze, amorphe Masse, welche, auf dem Platinblech zur Rothgluth erhitzt, glühend wird und sich in grünes Chromsesquioxyd verwandelt.

Auf dieselbe Weise lassen sich Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Nickelamalgame bereiten, welche zur Bereitung dieser Metalle dienen können. Die Mangan-, Kobalt- und Nickelamalgame haben Butterconsistenz. Das Manganamalgam wurde in Nadeln erhalten, indem eine concentrirte Manganchlorürlösung durch den elektrischen Strom, in Gegenwart einer negativen Electrode aus Quecksilber zersetzt