

Wichtig schien es mir, beim Nachfüllen eine direkte Berührung des frischen Schnees mit dem Eis calorimeter zu vermeiden. Beim Zusammenstampfen des durch Schmelzen locker gewordenen Schnees streiche man den alten Schnee möglichst dicht an den Apparat an und fülle von den Seiten her nach. So oft frischer Schnee direkt mit dem Calorimeter in Berührung kam, war regelmässig ein stärkeres Gefrieren in demselben die Folge. Das dichte Anliegen des Schnees ist schon deshalb nothwendig, um die Bildung von Höhlungen zu vermeiden, in denen Luft circuliren könnte, die nur schwierig die Temperatur des Schnees annimmt.

Vollständig unbrauchbar wird das Calorimeter, wenn der Eiscylinder, welcher, wie ich fand, parallel der Eprouvettenwandung abschmilzt, soweit defect geworden ist, dass er die Eprouvette nicht mehr umschliesst. Dies macht sich beim Versuche durch das träge Zurückziehen des Quecksilberfadens bemerklich. Es empfiehlt sich daher, nach etwa 20—30 Versuchen die Richtigkeit der Angaben durch eine Substanz von bekannter specifischer Wärme zu prüfen.

Die bedeutenden Schwierigkeiten, welche die Handhabung des Eis calorimeters bietet, betonen auch L. F. Nilson und Otto Pettersson<sup>1)</sup>. Sie konnten mit dem in reinen Schnee getauchten Instrumente keine genauen Resultate erhalten und senkten deshalb dasselbe nach Schuller und Wartha in Wasser, welches durch eine an den Wänden des äusseren Gefässes angefrorene, dicke Eiskruste auf 0° erhalten wurde. Aber auch hierbei soll eine Zimmertemperatur unter 2° erforderlich sein.

Graz, Physikalisches Institut der Universität, 12. April 1879.

### 195. Julius Donath: Notiz über die Darstellung des Bariums aus Bariumamalgam.

[Vorgelegt der Wiener Akademie der Wissenschaften am 17. April.]

(Eingegangen am 19. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Böttger machte zuerst die interessante Beobachtung<sup>2)</sup>, dass Barium- und Strontiumsalze sich in wässrigen Lösungen mit Natriumamalgam zu den Amalgamen der betreffenden Metalle umsetzen.

Crookes, der, wie es scheint, von dieser Beobachtung keine Kenntniss hatte, veröffentlichte<sup>3)</sup> eine Darstellungsweise des Bariums aus dem Amalgam, worüber ich folgendes bemerken will.

Behufs Darstellung des Bariumamalgams trägt man bekanntlich 4—6 procentiges Natriumamalgam in gesättigtes, wässriges, etwas

<sup>1)</sup> Ueber die specifische Wärme des Berylliums. (Diese Berichte XI, 381.)

<sup>2)</sup> Journal für pract. Chem. 3, 283.

<sup>3)</sup> Jahresber. 1862, 126.

über 90° erhitztes Chlorbarium, wobei nur ein Theil des Natriums durch Barium ersetzt wird, während der andere beträchtliche Theil Wasserstoff entwickelt. Nach wiederholtem Auskochen des Bariumamalgams mit frischer Chlorbariumlösung, Kneten unter kaltem Wasser, Abpressen von überschüssigem Quecksilber und Feuchtigkeit, erhält man es ziemlich fest, krystallinisch, silberglänzend, an der Luft nur langsam anlaufend und in kaltem Wasser nur sehr schwach Wasserstoff entwickelnd. Hierauf wird das Amalgam in ein kurz und stumpfwinkelig abgebogenes, schwer schmelzbares Glasrohr gebracht, dessen kurzer Schenkel mit Drahtnetz umwunden wird, und mit rectificirtem Steinöl bedeckt. Um jeden Zutritt der äusseren Luft auszuschliessen, erhitzte ich dasselbe in einer Atmosphäre von sorgfältig getrocknetem Wasserstoff, der in die ebenfalls petroleumhaltige Vorlage geleitet wurde. Da das beim Schmelzen den Grund der Röhre ausfüllende Amalgam dieselbe leicht zum Springen bringt, so ist es rätlich, das Abdestilliren des Quecksilbers in mehreren Fractionen vorzunehmen. Nachdem nämlich der grössere Theil des Quecksilbers übergegangen, wird die Destillation unterbrochen, der Theil des Amalgams umschliessenden Glasrohrs vorsichtig abgesprengt, das nun sehr harte und spröde Amalgam rasch mit dem Hammer zerkleinert und einer zweiten, eventuell dritten Destillation unterworfen.

Die Eigenschaften, welche Crookes von dem auf diese Weise gewonnenen Körper angiebt, kann ich vollinhaltlich bestätigen. Er läuft leicht an der Luft grau an, ja er ist vielleicht sauerstoffbegieriger als die Alkalimetalle, und zerfällt allmählig zu Baryt; in der Hand gehalten, erwärmt er sich ganz bedeutend, unter Steinöl geritzt, zeigt er weissen Metallglanz; eine besonders schöne, silberglänzende Oberfläche erzeugt man durch Eintauchen in schwach salzsaures Wasser. Er geht in Wasser und concentrirter Schwefelsäure unter, heftig Wasserstoff entwickelnd, und färbt die Flamme grün.

Dieser Körper ist nun keineswegs Barium, sondern ein bariumreiches Amalgam, in dessen verschiedenen Proben ich 62—77 pCt. Quecksilber fand.

Ich kann noch hinzufügen, dass man selbst im nahezu weissglühenden Porcellanrohr kein reineres Präparat erhält. Ich bekam wohl mehrmals bronzefarbige, zusammengeschmolzene Kugeln oder ebenso gefärbte Stückchen, aber diese Farbe war nur den oberflächlichsten Schichten eigen, die vielleicht unter Einwirkung einer sehr hohen Temperatur entquickt wurden; doch waren sie im Innern grau und hinterliessen in Wasser ebenfalls Quecksilber.

Diese gelbe Farbe ist die des reinen Bariums, wie Bunsen und Matthiessen<sup>1)</sup> für das aus den geschmolzenen Chloriden elektro-

<sup>1)</sup> Jahresber. 1855, 323.

lyisirte Barium und Calcium angeben, während alle Angaben von silberweisser Farbe zuverlässig nur für das Amalgam zutreffen. Bunsen <sup>1)</sup> stellte schon 1854 aus Calcium- und Bariumamalgam die betreffenden Metalle dar, indem eine von einem dichten Strom durchflossene, amalgamirte Platinelektrode in einen schwach salzsauren, wässrigen, auf 100° erwärmten Brei von Chlorbarium oder Chlorcalcium gesenkt wurde. Bariumamalgam wurde auf diese Weise leicht in Mengen von 1 g fest, silberweiss, krystallinisch erhalten. Im ausgeglühten Kohlenschiffchen im Wasserstoffstrom erhitzt, erscheint das Metall als „eine poröse, aufgeblähte, dunkel angelaufene Masse, in deren Blasenräumen oft eine silberweisse, metallglänzende Oberfläche sichtbar ist.“ Von dem auf diese Weise gewonnenen Calcium giebt Bunsen an, dass es etwas Quecksilber enthält. Zweifellos gilt dies auch für jenes Barium.

Aus diesem Grunde wird auch wahrscheinlich durch die Methode von S. Kern <sup>2)</sup> — Erhitzen von Bariumoxyd oder besser von Jodbarium mit Natrium, Ausziehen mit Quecksilber und Destilliren des Amalgams — kein besseres Resultat zu erzielen sein. Das Barium ist demnach nur noch durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorides am reinsten zu erhalten.

Graz, Polytechnikum. Laborat. d. Prof. Maly.

### 196. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp: Ueber die Oxydation von Chinolin vermittelt Kaliumpermanganat.

(Eingegangen am 21. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In letzterer Zeit sind die Oxydationsprodukte der Chinaalkaloide von verschiedenen Seiten untersucht <sup>3)</sup>, und dabei Säuren erhalten worden, welche sich vom Chinolin oder vom Pyridin ableiten. Speciell für das Cinchonin wurde nachgewiesen, dass dieses sowohl Chinolinmonocarbonsäure als Tricarboxypyridinsäure liefern kann.

Diese Resultate machen es wahrscheinlich, dass das Chinolin in naher Beziehung zum Pyridin steht. Es ist uns nun gelungen, diese Ansicht experimentell zu bestätigen. Wird das Chinolin mit einer wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat kochend oxydirt, so erhält man eine Säure, welche nach Analyse und Eigenschaften als Dicarboxypyridinsäure  $C_7H_5NO_4$  anzusprechen ist.

<sup>1)</sup> Briefl. Mittheil, Pogg. Annal. 91, 623.

<sup>2)</sup> Jahresber. 1875, 198

<sup>3)</sup> Weidel, Liebig's Ann. 173, 76. — Ramsay, diese Ber. XI, 324 und XII, 392. — Koenigs, diese Ber. XII, 97. — Hoogewerff und van Dorp, diese Ber. XII, 158. — Skraup, diese Ber. XII, 230.