

Die von Hrn. A. Classen aufgefundene „neue Methode zur Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von Mangan“ (diese Berichte X, 1316) ist ausführlich beschrieben, ebenso die von ihm vorgeschlagene „Bestimmung von Kobalt, Nickel und Zink durch Fällung als Oxalate“ (das. 1315). Endlich hat Hr. Classen gefunden, dass die von Tamm vorgeschlagene Methode der Trennung von Mangan und Zink keine brauchbaren Resultate liefere.

250. A. Kopp: Correspondenz aus Paris, am 25. April 1879.

Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 20. März.
(Bulletin No, 6.)

Hr. Robinet hat sich mit den Derivaten des Mesitylens beschäftigt. Er hat ein Wasserstoffatom der Seitenkette durch Chlor und Brom ersetzt und auf diese Weise ein Dichlorür und Dibromür dargestellt, welche von den durch Substitution im Kern erhaltenen Verbindungen verschieden sind.

Um den gesammten Stickstoffgehalt im Dünger zu bestimmen, schlägt Hr. A. Rémont vor, der zu untersuchenden Substanz etwa das zehnfache Gewicht der vorhandenen Nitrate an Zucker zuzumischen und diese Mischung mit Natronkalk zu verbrennen.

Ueber die Bromcitronsäure von Hrn. E. Bourgoin. In der Hoffnung, eine homologe Weinsäure zu erhalten, die isomer oder identisch mit der Citraweinsäure von Carius sein müsste, hat Hr. Bourgoin die Citradibromweinsäure in concentrirter Lösung mit Silberoxyd behandelt, wobei nur die Hälfte des Broms als Silberbromid abgeschieden wurde. Nach Fällung des gelösten Silbers durch einige Tropfen Salzsäure, lässt die filtrirte Flüssigkeit nach dem Eindampfen eine syrupförmige, neue Säure, die Bromcitronsäure zurück.



Wird bei dieser Reaction nicht genügend abgekühlt und wendet man eine zu concentrirte Lösung an, so entweicht Kohlensäure und man erhält die Bromcrotonsäure, $C_5 H_5 Br O_2$, von Kekulé in schönen Nadeln.

Die Bromcitronsäure ist zweibasisch und sehr löslich in Wasser; ihre Salze sind löslich und leicht zersetzbar.

Ueber die relativen Affinitäten und die gegenseitigen Umsetzungen des Sauerstoffs und der Halogene von Hrn. Berthelot (S. 254). Der Verfasser will beweisen, dass die zwischen dem Halogen und dem an Metalle oder Metalloide gebundenen Sauerstoff stattfindenden, gegenseitigen Umsetzungen aus der Wärmemenge

die durch die Verbindung der Metalle oder Metalloide mit Sauerstoff oder dem Halogen entsteht, vorausgesehen werden kann.

Als Beweismittel zieht Hr. Berthelot schon früher erhaltene Resultate herbei und führt neue thermische Bestimmungen aus. So ermittelt er z. B. die bei der Bildung der Brom- und Jodverbindungen von Aluminium, Zinn, Phosphor, Bor, Silicium u. s. w. entwickelte Wärme. In Bezug auf die Einzelheiten dieser Versuche müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen.

Wie es die Theorie erfordert und der Versuch beweist, zersetzt das Chlor alle Metallbromide und -jodide, sowie die wasserfreien Metalloxyde, jedoch kann die Reaction auch so verlaufen, dass Substitution des Chlors durch Sauerstoff eintritt, wenn nämlich die betreffenden Körper fähig sind, Oxychloride zu bilden.

Gasförmiges Brom soll alle Metalloxyde unter Bildung von Bromid und freiem Sauerstoff zersetzen. Aber auch hier kann die entgegengesetzte Reaction und zwar leichter als die Ersetzung von Chlor durch Sauerstoff stattfinden, da die durch Brom bei seiner Verbindung mit einem Elemente frei werdende Wärmemenge kleiner ist als bei der Verbindung desselben mit Chlor.

Jod verdrängt in Gegenwart von Kalium oder Natrium den Sauerstoff vollständig, bei Anwesenheit von Calcium oder Erdmetallen findet jedoch der umgekehrte Vorgang statt.

Während die Bildungswärme der wasserfreien Metallchloride gewöhnlich die der entsprechenden Oxyde übertrifft, und daher bei diesen Körpern die Verdrängung des Sauerstoffs durch Chlor bedingt ist, so übertrifft die Bildungswärme der wasserfreien Säuren, welche durch Vereinigung von Sauerstoff mit Metallen und Metalloiden entstehen, die der entsprechenden Chloride. Aus diesem Grunde kann auch das Chlor in den Oxychloriden durch Sauerstoff verdrängt werden. Der Verfasser beweist dies wenigstens für Phosphor, Arsen, Bor und Silicium. Die Umsetzungen sind einfach und glatt in den Fällen, in welchen der Unterschied zwischen der Bildungswärme des Oxyds und des Chlorids gross genug und das entstehende Produkt beständig ist, das heisst unterhalb der Dissociationsgrenze sich bildet.

Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 5. April.
(Bulletin No. 7.)

Antwort des Hrn. P. Schützenberger auf die Bemerkungen des Hrn. Wiedemann. Hr. Wiedemann hat die Bildung einer allotropischen Modification des Kupfers bei der Elektrolyse des Kupferacetats bezweifelt. Der erhaltene, schwarzbraune Niederschlag soll nur wechselnde Mengen Kupferoxyd (bis über 25 pCt.) enthalten, und bedinge dieser Kupferoxydgehalt die Eigenschaften des elektrolytischen Kupfers.

Hr. Schützenberger verwahrt sich gegen diese Anschauung. Auch er hat zuerst braune Niederschläge erhalten, konnte aber durch Veränderung der Bedingungen den Gehalt an Kupferoxyd auf weniger als 5 pCt. erniedrigen. Uebrigens sind die von ihm dargestellten Niederschläge nicht schwarzbraun, sondern heller Farbe als gewöhnliches Kupfer und nehmen an der Luft einen indigblauen Schimmer an. Verdünnte Salpetersäure greift den erhaltenen Körper unter Entwicklung von fast reinem Stickoxydul an. Seine Dichte ist geringer als die eines Gemenges von Kupfer und Kupferoxyd. Alle diese Eigenschaften verschwinden, ohne dass das Gewicht sich ändert, wenn man das allotropische Kupfer bei Sauerstoffabschluss aufbewahrt oder auf 100 bis 150° erhitzt.

Ueber die Darstellung des Glycols, Prioritätsreclamation von Hrn. H. Grosheintz. In den Annalen der Chemie und Pharmacie (CXCII, 248) hat Hr. Stempnewsky gelegentlich der Bereitung des Aethylenglycols nach der Methode von Hüfner und Zeller mitgetheilt, dass sich hierbei eine gewisse Menge Bromäthylen bilde. Hr. Grosheintz erinnert nun daran, dass er bereits im Jahre 1877 (Bulletin XXVIII, 57) dieselbe Bemerkung gemacht habe. 1200 g Aethylenbromid lieferten 75 g Bromid vom Siedepunkt 185 bis 195°. Uebrigens entsteht Bromäthylen nur bei Anwendung concentrirter Lösungen von Kaliumcarbonat, während bei Anwesenheit eines Wasserüberschusses die Bildung nicht eintritt.

Ueber Jodjodkalium von Hrn. A. Guyard. Der Verfasser hält die Lösung von Jod in Kaliumjodidlösung für eine allerdings sehr beständige, chemische Verbindung. Er glaubt, dass der Körper die Zusammensetzung eines Kaliumdijodides, KJ_2 , besitzt, da bei seiner Darstellung drei Theile Jod auf vier Theile Kaliumjodid angewendet werden, welches Meugenverhältniss den Aequivalenten sehr nahe kommt.

Einen Beweis für diese Annahme will Hr. Guyard in dem Verhalten des Jodjodkaliums gegen Metallsalze finden. Entweder bildet sich ein Metalljodid, während freies Jod niedergeschlagen wird, oder es entsteht ein Dijodid. Mit Bleinitrat liefert das Jodjodkalium beispielsweise einen schwarzen Niederschlag, der kein freies Jod enthält und dem die Formel PbJ_4 zukommen soll. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen rothen Niederschlag von Quecksilberjodid, Quecksilberchlorid eine braune Fällung, die aus einem Gemenge von Dijodid und freiem Jod besteht. Leider vergisst der Verfasser zu erwähnen, dass aus dem sogenannten Dijodid mit Schwefelkohlenstoff freies Jod ausgezogen werden kann, welche Thatsache doch wohl wenig für eine chemische Verbindung spricht.

Ueber die Einwirkung von Oxalsäure auf chloresaurer, bromsaure und jodsaure Salze von Hrn. A. Guyard. Eine kochende, gesättigte Lösung von Oxalsäure zersetzt die Lösungen der

Chlorate, Bromate und Jodate sehr gleichmässig unter Entbindung der entsprechenden Halogene, und lässt sich hierauf eine Trennung der letzteren gründen.

Die bromsauren Salze werden schon zum Theil in der Kälte zersetzt. Die Oxalsäure wirkt zuerst auf die Chlorate, dann auf die Bromate und endlich auf die Jodate. Setzt man Oxalsäure zu der Lösung des Salzgemenges, so entwickelt sich zuerst alles Chlor, und es tritt ein Punkt auf, wo nur Wasserdampf entweicht. Nach fernerm Zusatz von Oxalsäure wird das Brom und nach einem dritten auch zuletzt das Jod ausgetrieben.

Hr. Guyard schlägt folgende Methode zur Trennung von Chlor, Brom und Jod vor. Sollten sich die drei Körper nicht als Jodid, Bromid und Chlorid in Lösung befinden, so reducirt man sie zunächst mit Schwefligsäure. Das Gemenge wird hierauf zunächst mit Schwefelsäure angesäuert und mit einem geringen Ueberschuss von saurem, schwefligsauren Natrium und Kupfersulfat behandelt, wodurch das Jod als Kupferjodür gefällt wird. Nach dem Kochen mit überschüssiger Schwefelsäure zur Entfernung der Schwefligsäure wird der Rückstand in einen mit einem Liebig'schen Rohr, welches eine Lösung von Kaliumjodid oder -sulfid enthält, verbundenen Kolben gebracht. In demselben wird nun unter Zusatz von Chromsäure bis zur völligen Austreibung des Broms gekocht. Das Chlor wird schliesslich nach Reduction der überschüssigen Chromsäure durch ein Sulfid mit Silbernitrat gefällt.

Ueber die Zersetzung der Hydracide durch Metalle von Hrn. Berthelot. Stellt man die Metallchloride nach ihrer Bildungswärme zusammen, so gelangt man zu Resultaten, die nicht mit der früheren Classificirung der Metalle nach ihrer Eigenschaft, auf Wasser und Säuren unter Wasserstoffentwicklung einzuwirken, übereinstimmen. Beispielsweise wird die Bildungswärme der gasförmigen Salzsäure, welche + 22 ist, durch die Bildungswärme aller wasserfreien Chloride übertroffen. Dies findet sogar beim Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber statt, und nur das Gold macht eine Ausnahme. Hiernach sollten also alle Metalle, mit Ausnahme des Goldes, Salzsäuregas zersetzen.

Quecksilber wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber bei 550 bis 560° ein; doch ist diese Zersetzung eine sehr unvollständige, da bei dieser Temperatur Dissociation des gebildeten Produktes eintritt.

Reines Silber wird bei 550° angegriffen; es wird Wasserstoff entwickelt und eine Schicht eines Subchlorürs gebildet, welche das Metall vor weiterer Einwirkung schützt.

Von Palladium und Platin wird die Salzsäure bei obiger Temperatur noch nicht zersetzt.

Bei Gegenwart von Wasser kommen neue Werthe in Betracht, namentlich die Verbindungen, welche Salzsäure und Metallchloride mit Wasser bilden. Wird Salzsäuregas in der um ein stabiles Hydrat zu bilden nöthigen Menge Wasser gelöst, so ist der Werth der Bildungswärme der Salzsäure und ihres Hydrats grösser als + 39 Cal. Diese Zahl ist aber kleiner als die der Bildungswärme der wasserhaltigen Chloride der Alkalien, Erden, der Metalle der Eisengruppe, des Zinks, Cadmiums u. s. w. Blei und Zinn befinden sich auf der Grenze, während die Chlorverbindungen des Silbers, Kupfers und Quecksilbers geringer Werthe ergeben.

Aehnliche Reactionen beobachtet man auch beim Schwefelwasserstoff, der bei 550° von Silber und Quecksilber zersetzt wird.

Die Einwirkung der Metalle auf Brom- und Jodwasserstoffsäure ist, wie es auch die Theorie fordert, viel vollständiger und findet leichter statt als bei der Chlorwasserstoffsäure.

Ueber die gegenseitige Zersetzung zwischen Sauerstoff, Schwefel und den mit Wasserstoff verbundenen Halogenen von Hrn. Berthelot.

H + Cl	= HCl (Gas) + 22.0	HCl, gelöst + 39.3
H + Br (Gas)	= HBr - + 13.5	HBr, - + 33.5
H + J -	= HJ - - 0.8	HJ, - + 18.6
H ₂ + S -	= H ₂ S - + 3.6	H ₂ S, - + 5.9
H ₂ + O -	= H ₂ O - + 29.5	H ₂ O, flüssig + 34.5.

Schwefel soll Chlor, Brom und Jod, ebenso Brom Jod verdrängen. Der Schwefel wird in dem gelösten oder gasförmigen Schwefelwasserstoff durch Chlor und Brom ersetzt werden; auch Jod treibt den Schwefel aus dem gelösten Schwefelwasserstoff unter Bildung von Jodwasserstoffsäure aus. Dagegen soll Schwefel die gasförmige Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzen. Sauerstoff ersetzt den Schwefel im Schwefelwasserstoff, während zwischen Chlor und dem ersteren ein Gleichgewichtszustand herrscht. Gasförmiges Chlor soll Wasser zersetzen, und Sauerstoff Brom und Jod aus ihren Wasserstoffverbindungen frei machen.

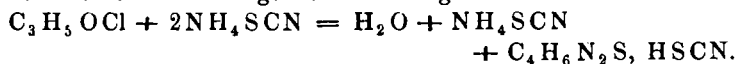
Comptes rendus No. 9, LXXXVIII.

Ueber die Absorptionsspectren des Didyms und einiger anderer Erden des Samarskits von Hrn. Loret. Marignac isolirte Didymchlorür aus dem Samarskit, indem er die Nitrate durch Erhitzen zersetzte. Das hierbei am wenigstens zersetzbare Produkt, welches reich an Yttrium und Didym ist, wurde bis zwölfmal aufgelöst und mit Kaliumsulfat gefällt. Das Aequivalent des auf diese Weise erhaltenen Körpers verringert sich von 116 auf 112.8, indem nämlich eine an Didym reiche Erde entfernt wurde. Der Verfasser verglich gleich concentrirte Lösungen des erhaltenen Didyms und eines

Didymchlorürpräparates spectroscopisch. Zwischen dem rothen und grünen Band konnte weder in der Stellung noch in der Intensität der Linien beider Produkte eine Verschiedenheit gefunden werden. Dagegen ist im Blau und Indigo der Unterschied erheblich, indem sich hier wohl dieselben Linien aber von verschiedener Stärke finden. Beispielsweise sind die Linien $\lambda = 482.2$ und $\lambda = 469.1$ im Blau sowie das Band $\lambda = 444$ im Indigo beim Didym des Samarskits sehr bemerkbar, im anderen Präparat aber undeutlicher. Diese Beobachtung stimmt mit der des Hrn. Delafontaine, der daraus den Schluss zog, dass das Didym des Cerits aus zwei Metallen bestehen müsse, überein. Hingegen sind zwei andere Linien, $\lambda = 475.8$ und $\lambda = 461.8$, beim Didym des Cerits sehr deutlich aber unausgeprägt in dem aus Samarskit.

Im Violett und Ultraviolett ist der Unterschied noch viel grösser. Das Didym des Samarskits zeigt dort neue, sowie andere, zwar schon bekannte aber viel intensivere Linien. Man bemerkt einen nicht sehr bedeutenden Absorptionsstreifen zwischen G und h ($\lambda = 419$ bis 415), dann einen schmälern, stark lichtbrechenden, nahe bei h ($\lambda = 408$ bis 406) und endlich einen von grösserer Intensität aber geringerem Lichtbrechungsvermögen, der sehr dunkel und eben so breit wie H und K zusammen ist. Dieser letztere stimmt mit der Linie überein, die Hr. Loret schon früher an dieser Stelle sowohl im Terbium als auch im Didym des Cerits bemerkt hatte. In allen drei Fällen soll sie derselben Substanz angehören; im Didym des Samarskits ist sie in grösserer Menge enthalten als im Terbium, und sehr wenig findet sie sich im Didym des Cerits.

Die HH. Norton und Tscherniak liessen Sulfoeyan ammonium in alkoholischer Lösung auf Monochloraceton einwirken. Sie erhielten kein Sulfoeyanaceton, sondern eine schön krystallisirte, bei 114° schmelzende Substanz, die die Formel $C_5H_7N_3S_2$ besitzt und sich nach folgender Gleichung bilden soll.



Ueber die von der α -Buttersäure und Isovaleriansäure sich ableitenden Amidosäuren von Hrn. Duvillier. Methylamido- α -buttersäure, $CH_3CH_2CH(NHCH_3)COOH$, wird erhalten, wenn man zu einer concentrirten, wässrigen Lösung von Methylamin α -Brombuttersäure hinzufügt und die Mischung am Rückflusskühler kocht. Man zersetzt hierauf das bromwasserstoffsäure Methylamin mit Bariumhydrat und destillirt. Nach dem Entfernen des Baryts durch Schwefelsäure, Einengen der Lösung und Wiederaufnahme des Rückstandes in Wasser, versetzt man die Flüssigkeit mit Silbercarbonat, dampft erst bis zur Syrupconsistenz ein und stellt dann über Schwefelsäure. Nach dem Aufnehmen in Alkohol von 95 pCt. lässt die Lösung

beim Erkalten ein krystallinisches Pulver fallen, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Die Methylamido- α -buttersäure bildet ein weisses, in Wasser sehr, in kaltem Alkohol wenig und in Aether unlösliches Pulver, welches bei 112° noch nicht zersetzt wird.

Die Methylamidoisovaleriansäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NHCH}_3)\text{COOH}$, wird wie die vorbergehende Säure dargestellt. Sie bildet ein gut in Wasser, wenig in kaltem Alkohol lösliches Pulver, welches bei 110° ohne Zersetzung sublimirt.

Die Aethylamido- α -buttersäure, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NHC}_2\text{H}_5)\text{COOH}$, ist ein weisses Pulver, welches weniger als die eben beschriebenen Säuren in Wasser und Alkohol löslich ist.

Die Aethylamidoisovaleriansäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NHC}_2\text{H}_5)\text{COOH}$, bildet feine, weisse, schwerlösliche Nadeln.

Phenylamido- α -buttersäure, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$, wird erhalten, indem man eine ätherische Anilinlösung (2 Mol.) mit α -Brombuttersäure (1 Mol.) behandelt, wobei sich gleichzeitig bromwasserstoffsäures Anilin bildet. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Erhitzen des Rückstandes während einiger Stunden auf 100° bleibt beim Ausziehen mit Wasser eine harzartige Masse zurück, während sich die schwer lösliche Säure beim Erkalten der Lösung krystallinisch ausscheidet.

Phenylamidoisovaleriansäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$, wird wie die vorige Säure dargestellt und besitzt ähnliche Eigenschaften.

251. G. Wagner, aus St. Petersburg, $\frac{27. \text{April}}{9. \text{Mai}}$ 1879.

Sitzung der chemischen Section der russischen physico-chemischen Gesellschaft am 5./17. April 1879.

Hr. N. Lübawin giebt eine Fortsetzung seiner Untersuchung des „Nucleïns aus der Kuhmilch“ (diese Berichte X, 2237). Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Nucleïn büsst beim Erhitzen auf 110° seine Löslichkeit in Alkalien nicht ein, während wasserhaltiges Nucleïn nach einem etliche Stunden langem Erhitzen auf dieselbe Temperatur zum Theil in ein Produkt umgewandelt wird, welches von einprocentiger Sodalösung nicht aufgenommen wird. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird Nucleïn zersetzt. Nach 30stündigem Kochen wurde der ursprüngliche Phosphorgehalt (3.39 pCt.) bis auf 2.3 pCt. und nach 86stündigem bis auf 0.75 pCt. herabgedrückt. In der wässrigen Lösung war die Anwesenheit des Phosphors und eines Eiweissstoffes nachweisbar. Wird Nucleïn in einprocentiger