

Es ist einleuchtend, dass man mit Hilfe dieses Apparates alle diejenigen Gase, welche in einer Gasmischung in kleiner Menge enthalten sind, bestimmen kann, es bedarf dazu nur einer entsprechenden, absorbirenden Flüssigkeit. Dass sich der Apparat aus einer dreihalsigen Flasche, Korkstöpseln, Glasröhren und einer Hahnbürette in einfacher Weise herstellen lässt, ist wohl selbverständlich.

### 38. Julius Thomsen: Ueber die Bildungswärme des Cyans.

(Eingegangen am 26. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den Annales de chimie et de physique (5) Vol. 18, p. 347 schreibt Hr. Berthelot: „J'avais signalé en 1864 cette circonstance, ignorée jusque-là, que le cyanogène est formé avec absorption de chaleur depuis ses éléments.“ Die Wärmeabsorption bei der Bildung des Cyans aus seinen Bestandtheilen hatte ich aber schon 10 Jahre früher besprochen, nämlich im Jahre 1854. In einer Abhandlung in Poggendorff's Annalen Bd. 92, S. 55, wo ich die Wärmeabsorption bei der Bildung des Stickoxyduls, der Chlorsäure und der Salpetersäure bespreche, steht: „Ebenso wird durch Zersetzung des Cyans eine bedeutende Wärmemenge entwickelt, nach Dulong 4900° Die Abneigung des Kohlenstoffs gegen den Stickstoff ist demnach sehr gross, und die Verbindung nicht direct darstellbar.“ Auf unsere jetzt üblichen Atomgewichte bezogen, würde die Wärmeabsorption bei der Bildung des Cyans (N, C) das Achtfache oder 39200° nach Dulong's Versuchen betragen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Januar 1880.

### 39. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp: Zur Kenntniss der Pyridinricarbonsäure aus den Chinaalkaloiden.

(Eingegangen am 28. Jan. 1880; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Heft des Jahrgangs XII dieser Berichte findet sich auf Seite 2331 eine Arbeit von Skraup, welche uns veranlasst, unserer Notiz „Ueber Carbonsäuren des Pyridins“<sup>1)</sup> einige Ergänzungen hinzuzufügen.

Skraup theilt daselbst mit, dass er die Cinchoninsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in eine Tricarbopyridinsäure verwandelt hat. Letztere betrachtet er als identisch mit der von uns durch directe Oxydation der Chinaalkaloide erhaltenen gleichnamigen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 61.

Säure. Die Eigenschaften der Skraup'schen Säure, soweit er dieselben l. c. erwähnt, sprechen für diese Vermuthung. Beide Säuren liefern beim Erhitzen die nämliche Dicarbosäure, die Cinchomeron-säure, und für die aus dieser erhaltene Monocarbosäure wurden von Skraup und uns dieselben Eigenschaften gefunden.

Versuche, welche angestellt wurden, ehe wir von Skraup's Resultaten Kenntniss hatten, haben uns belehrt, dass die Cinchoninsäure bei der Oxydation ihrer kochenden, alkalischen Lösung mit Kaliumpermanganat eine Säure liefert, welche, soweit unsere Erfahrungen reichen, mit der direct aus den Chinaalkaloiden erhaltenen Tricarbo-pyridinsäure identisch ist, es fehlte uns jedoch bislang die Zeit, sie ausführlich zu untersuchen.

Um nun einen genauen Vergleich zu ermöglichen, sei es uns erlaubt, zur Ergänzung unserer früheren Notiz<sup>1)</sup> einige der Resultate mitzutheilen, welche wir bei dem näheren Studium der Säure erhielten, die durch übermangansaures Kali auf Chinin, Cinchonin, Chinidin und auch aus Cinchonidin (wie neuere Versuche uns gelehrt haben) gebildet wird.

Sie ist optisch inactiv: 1 Theil Säure ( $C_8H_5NO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ ) löst sich bei 15° in 83.1 Theilen Wasser.

Das neutrale, durch Fällen in der Kälte der mit Ammoniak neutralisirten wässerigen Säurelösung mit essigsaurem Baryt erhaltene Barytsalz hat lufttrocken die Zusammensetzung



Sieben Moleküle Krystallwasser entweichen bei längerem Erhitzen auf 100°, das achte erst bei 280°—300°, ohne dass dabei Zersetzung des Salzes stattfindet. Unter Umständen, welche wir bisher nicht genau haben ermitteln können, wird auch ein Salz mit 6H<sub>2</sub>O erhalten.

Das neutrale Kalksalz,  $C_8H_2Ca_3NO_6 + 7H_2O$ , wird erst wie das Barytsalz bei sehr hoher Temperatur (270°—280°) wasserfrei.

Das neutrale Silbersalz,  $C_8H_2Ag_3NO_6 + 2H_2O$ , verliert sein Krystallwasser theilweise schon über Schwefelsäure; bei 120°—125° wird es wasserfrei und fängt sich bei wenig höherer Temperatur zu zersetzen an.

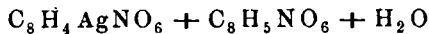
Das einfach saure Silbersalz,  $C_8H_3Ag_2NO_6 + H_2O$  wird bei 130°—140° wasserfrei. Man erhält es hübsch krystallisirt beim Abkühlen einer heiss bereiteten Lösung des neutralen Salzes in mit Salpetersäure schwach angesäuertem Wasser.

Skraup findet (a. a. O.) dieselbe Zusammensetzung für diese Verbindung.

Ein übersaures Silbersalz wird durch Lösen des normalen Salzes in verdünnter Salpetersäure und Eindampfen auf ein kleines Volum

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 158.

erhalten; es krystallisirt in zugespitzten Säulen und ist — analog dem übersauren oxalsauren Kali — nach der Formel



zusammengesetzt. — Bei  $120^\circ$  verliert es sein Krystallwasser.

Das neutrale Kalisalz,  $\text{C}_8\text{H}_2\text{K}_3\text{NO}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ , wird bei  $180^\circ$  wasserfrei.

Die vorstehend erwähnten Eigenschaften der Säure und ihrer Salze wurden immer übereinstimmend gefunden, mochte die Säure auf Chinin, Cinchonin, Chinidin oder Cinchonidin bereitet sein, so dass die Identität der Säuren als feststehend betrachtet werden kann. Zwar haben Ramsay und Dobbie auch schon diesen Vergleich ausgeführt<sup>1)</sup> und sind dabei zu dem Resultat gelangt, dass nur eine Säure entsteht, indessen schien uns eine erneute Untersuchung, namentlich des Wassergehaltes der Salze, wünschenswerth.

#### 40. J. König: Zur quantitativen Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs.

(Eingegangen am 28. Januar 1880.)

In No. 14, S. 1768 dieser Berichte vom vergangenen Jahre haben F. Tiemann und C. Preusse vergleichende Untersuchungen über die quantitativen Bestimmungsmethoden des in Wasser gelösten Sauerstoffs nach Bunsen, Mohr und Schützenberger-Risler mitgetheilt und sind dabei zu entgegengesetzten Resultaten gelangt, welche ich in früheren, in Gemeinschaft mit Hrn. L. Mutschler (diese Berichte X, 2017) angestellten Versuchen erhalten habe. Sie schlossen aus ihren Untersuchungen, dass nach der Bunsen'schen Methode sich die Schützenberger'sche am besten zur quantitativen Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs eignet, dass die Mohr'sche Methode zu niedrige Zahlen liefert, während wir früher nahezu die entgegengesetzten Beziehungen fanden.

Seit einigen Jahren mit grösseren Versuchen über die Veränderungen des Rieselwassers bei öfterer Benutzung beschäftigt, lag mir daran, eine genaue und rasch ausführbare Methode zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs zu besitzen, weil ich mir von vornherein sagte, dass der im Rieselwasser gelöste Sauerstoff sich bei der Berieselung der Wiesen nicht passiv verhalten könne. Ich war daher in Gemeinschaft mit Hrn. C. Krauch gerade in einer Wiederholung der früheren, vergleichenden Untersuchungen begriffen, als uns die Arbeit von F. Tiemann und C. Preusse bekannt wurde. Die Resultate dieser neuen Untersuchungsreihe sollen ausführlich durch die

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1879, 189.