

### 12. C. Böttinger: Ueber eine Bildungsweise des Pyrrols.

{Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.}  
(Eingegangen am 3. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem es mir gelungen war, die Brenztraubensäure in einen Abkömmling des Picolins, die Uvioninsäure umzuwandeln, richtete sich meine Aufmerksamkeit auf die Reaktionsprodukte der Glyoxylsäure und des Ammoniaks. Amidoglyoxylsaurer Ammonium, amidoglyoxylsaurer Calcium, ein Farbstoff<sup>1)</sup> und ein Condensationsprodukt des amidoglyoxylsaurer Ammoniums finden sich in meiner Abhandlung „Beitrag zur Kenntniss der Glyoxylsäure“<sup>2)</sup> beschrieben.

Wird amidoglyoxylsaurer Calcium erhitzt, so entweichen Ammoniak, carbaminsaurer Ammonium und eine Base von den Eigenschaften des Pyrrols. Diese Base gewinnt man aber in reichlicherer Menge, wenn man ein Gemisch von Natronkalk und dem Kalksalz des Condensationsproduktes des amidoglyoxylsaurer Ammoniums der trocknen Destillation unterwirft. Neben wenig Ammoniak und Wasser geht die Base als bräunlich gefärbte, in Wasser unlösliche, in Aether leicht lösliche Flüssigkeit über. Die Base ist sehr flüchtig, ihre ätherische Lösung entwickelt sie beim Erwärmen in so reichlicher Menge, dass ein genäherter, mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn intensiv geröthet wird. Der Geruch der Base erinnert vielleicht an den des Chloroforms und an den der Pyridinbasen. Die Base löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure, aber diese Lösungen färben sich sofort rothbraun und scheiden beim Erhitzen rothe, harzige Massen aus. Die Base wird von Eisenchlorid, bichromsaurem Kalium, Platinchlorid sofort oxydirt.

Die Schwierigkeit, Glyoxylsäure schnell in grösserer Quantität herzustellen, ist Ursache, dass ich diese unfertige Arbeit veröffentliche.  
München, 31. December 1880.

### 13. B. Brauner und J. I. Watts: Ueber die specifischen Volumina der Oxyde.

(Eingegangen am 24. Decbr. 1880; verlesen in der Sitzung am 10. Januar 1881 von Hrn. A. Pinner.)

Wir geben in dem Folgenden eine Zusammenstellung der specifischen Volumina der höheren Oxyde mit einer Anzahl Sauerstoffatome, die den Gruppen des periodischen Systems entspricht. Aehnliche

<sup>1)</sup> Die wässrige Lösung des Farbstoffs besitzt ein Absorptionsspectrum, welches dem des Fuchsin ähnelt.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 198, 218.

Zusammenstellungen wurden schon früher von Kremers <sup>1)</sup>, besonders aber von Mendelejeff in seinen berühmten Abhandlungen <sup>2)</sup> so wie in seinen russischen „Grundzügen der Chemie“ (Vol. II., S. 857) veröffentlicht. Seine daselbst citirten Abhandlungen aus den Jahren 1858 und 1865, welche in der russischen „Zeitschrift für Bergwesen“ veröffentlicht wurden, haben wir indessen nicht zu Gesicht bekommen. Die Dichtebestimmungen einiger Oxyde haben wir nach einer sehr genauen Methode ausgeführt, welche früher <sup>3)</sup> von dem Einen von uns benutzt wurde.

Lithiumoxyd wurde durch Einwirkung von Kohle auf reines Lithiumcarbonat dargestellt. Es wurde analysirt und die Dichte der platinhaltigen Verunreinigung in Abzug gebracht. Das specifische Gewicht berechnet sich bei 15° C. im Mittel zu 2.102, das specifische Volum  $\frac{1}{2} \text{Li}_2\text{O} = 7.1$ .

Uranoxyd wurde durch Erhitzen des Nitrats auf 280° oder des Uranoxydhydrats dargestellt.

I = 5.26, II = 5.02, Mittel 5.14 bei 15° C., spec. Vol. = 56.

Zur Verständniss der Tafel sei angeführt, dass die Zahlen sich auf 1 Atom des Metalls im Oxyd beziehen, um untereinander vergleichbare Zahlenwerthe zu erhalten. Viele Zahlen sind den neuesten exakten Bestimmungen der Herren Nilson und Pettersson <sup>4)</sup> entnommen, doch fallen dieselben, wie diese Forscher selbst bemerken, etwas niedriger aus als die älteren Bestimmungen entnommenen. Ueberhaupt geben wir nur abgerundete Zahlenwerthe, da das verschiedene Versuchsmaterial keine grössere Uebereinstimmung zu erwarten erlaubt, und haben wir die Gruppe VIII. ausgelassen, da die Dichte keines derselben entsprechenden Oxydes  $\text{RO}_4$  bekannt ist.

Ein Blick auf die Tafel zeigt, dass das specifische Volum der Oxyde sowohl in den horizontalen Reihen als auch in den verticalen Gruppen mit steigendem Atomgewicht in der Regel wächst. Besonders scharf tritt hier der Unterschied zwischen den „paaren“ und „unpaaren“ Reihen hervor. Einige von den „typischen“ Elementen, besonders Li, Be, Na, Mg können als Repräsentanten beider Gruppenabtheilungen angesehen werden. Das specifische Volum solcher Oxyde, wo es nicht bekannt ist, lässt sich aus den benachbarten Zahlen annähernd berechnen.

Von den bekannten Oxyden hat das Lithiumoxyd bei geringstem Atomgewicht des Metalls auch das kleinste specifische Volum, hin-

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 180, 77.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 143. — Chem. News XL, 255; XLI, 49.

<sup>3)</sup> Thorpe u. Watts, Journ. Chem. Soc. 1880, February.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIII, 1451.

(Tafel I.) Spezifische Volumina der höheren Oxyde.

Gruppe	I	II	III	IV	V	VI	VII
Reihe	$\frac{1}{2} R_2 O$	$\frac{1}{2} R_2 O_2$	$\frac{1}{2} R_2 O_3$	$\frac{1}{2} R_2 O_4$	$\frac{1}{2} R_2 O_5$	$\frac{1}{2} R_2 O_6$	$\frac{1}{2} R_2 O_7$
1.	H 9.8	—	—	—	—	—	—
2.	7 Li 7	8 Be 8	19 B	46 C	N	O	F
3.	11 Na 11	12 Mg 12	Al 13	Si 23	P 30	S 41	Cl
4.	17 K	18 Ca	18 Sc	20 Ti	26 V	37 Cr	Mn
5.	Cu 12	Zn 14	Ga (17)	(23)	As 31	Se	Br
6.	(21) Rb	22 Sr	23 Y	25 Zr	30 Nb	33 Mo	—
7.	Ag 14	Cd 16	In 19	Sn 22	Sb 42	Te	J
8.	(25) Cs	28 Ba	25 La	26 Ce	—	—	—
9.	—	—	—	—	—	—	—
10.	—	—	—	—	31 Ta	37 W	—
11.	Au (18)	Hg 19	Tl (23)	Pb 27	Bi 42	? Ng <sup>1)</sup>	—
12.	—	—	—	27 Th	—	56 U	—

<sup>1)</sup> Diese Stellung könnte möglicherweise das Norwegium mit dem Atomgewicht 214 und Atomvolum 22.5 einnehmen.

gegen das Uranoxyd  $UO_3$ , das grösste bei schwerstem Atom des Metalls.

Ein auffallender Zuwachs an Volum zeigt sich bei dem Antimon- und Wismuthpentoxyd. Es ist jedoch zu bemerken, dass das  $Sb_2O_5$  in zwei Modificationen bekannt zu sein scheint, von denen die eine das specifische Gewicht = 6.525 (Boullay) und die andere = 3.779 (Playfair u. Sonle)<sup>1)</sup> besitzt. Das specifische Volum ist demnach 25 oder 42. Möglicherweise werden auch bei anderen Oxyden solche zwei Modificationen existiren, z. B. beim Wismuth oder Uran, solche mit einem Volum ca. 30. Andere von den angeführten Zahlen sind noch unsicher. Für  $BaO$  z. B. ergibt sich aus den Angaben für das specifische Gewicht das Volum 28.1 bis 38.3. Es lässt sich ein Baryumoxyd mit dem Volum 24 und dem specifischen Gewicht 6.4 erwarten.

Einige interessante Regelmässigkeiten ergeben sich ferner, wenn wir berechnen, welches Volum ein Atom Sauerstoff in den verschiedenen Oxyden einnimmt. Wir setzen der Einfachheit halber voraus, dass das Metall selbst bei der Vereinigung mit Sauerstoff sein Volum nicht ändert, und subtrahiren von dem specifischen Volum des Oxyds dasjenige des Metalls. Die letzteren Werthe sind dem Werke „Die Modernen Theorien der Chemie“ von Lothar Meyer, IV. Aufl., p. 141 entnommen.

Die folgende Tafel II. enthält die entsprechenden Zahlen, indem die Elemente wieder nach dem periodischen System geordnet sind:

Man ersieht hieraus folgende Regelmässigkeiten:

- 1) In starken Basen nimmt der Sauerstoff ein negatives Volum ein (tritt Condensation ein).
- 2) In den Oxyden der Schwermetalle und „Metalloide“ ist das Volum des Sauerstoffs positiv (tritt Addition ein).
- 3) Die Metalle der Erden vereinigen sich mit Sauerstoff ohne bedeutende Aenderung ihres Volums, und deshalb bilden die Erden einen Uebergang von den Basen zu den Säuren.

In Bezug auf eine Reihe interessanter Betrachtungen über die specifischen Volumina müssen wir auf Mendelejeff's „Grundzüge der Chemie“ (Vol. II., 856—859) verweisen. Es sei hier nur noch folgendes hervorgehoben:

Je stärker „elektropositiv“ die Base ist, die ein Element mit Sauerstoff bildet, desto grösser ist der negative Werth für das Volum des Sauerstoffs. Es lässt sich deshalb voraussetzen, dass das negative Maximum bei Caesium erreicht werden wird. Umgekehrt werden wieder wahrscheinlich in der Nähe des Fluors Maxima der positiven Werthe auftreten.

<sup>1)</sup> Clarke, The Constants of Nature I. Diesem Werke sind auch die anderen Angaben entnommen.

(Tafel II.) Volum eines Atoms Sauerstoff in den Oxyden.

Gruppe	I	II	III	IV	V	VI	VII
Reihe	$R_2O$	$R_2O_2$	$R_2O_3$	$R_2O_4$	$R_2O_5$	$R_2O_6$	$R_2O_7$
1.	H	—	—	—	—	—	—
2.	-9.8 Li	+2.7 Ce	+8 B	+21.2 C	N	O	F
3.	Na -25.2	Mg -1.8	Al +1.4	Si +5.7	P +6.6	S +8.3	—
4.	-55.4 K	-7.2 Ca	(-0.7) Sc	(+3) Ti	+6.6 V	+9.3 Cr	—
5.	Cu +10.4	Zn +5.1	Ga (+2.9)	(+5)	As +7.0	Se	—
6.	(-70) Rb	-12.9 Sr	(-0.7) Y	+0.8 Zr	+6.6 Nb	+7.2 Mo	—
7.	Ag +7.6	Cd +5.5	In +2.5	Sn +3.2	Sb +9.5	Te	—
8.	(-84) Cs	-8.5 Ba	+1.7 La	+2.2 Ce	—	—	—
9.	—	—	—	—	—	—	—
10.	—	—	—	—	+4.8 Ta	+9.1 W	—
11.	Au (+5)	Hg +4.7	Tl (+4)	Pb +3.7	Bi +8.4	—	—
12.	—	—	—	-1.8 Th	—	U +14.3	—

Elemente mit grösstem Atomvolum zeigen die grössten negativen Werthe, diejenigen mit kleinstem Atomvolum ein grosses positives Volum des Sauerstoffs. Das kleinste Volum besitzt der Kohlenstoff, nämlich 3.6, das Volum des Sauerstoffs in der verdichteten Kohlen-säure ( $0.95 = \text{Dichte bei } 0^0$ ) beträgt  $+ 21.2$ .

Hieraus sieht man, dass die Grösse des Atomvolums des Sauerstoffs in den Oxyden bis zu einem gewissen Grade als ein Maass der Affinität der Metalle zum Sauerstoff angesehen werden kann.

Wie in den horizontalen Reihen des periodischen Systems der elektronegative Charakter mit dem Atomgewicht wächst, ebenso ändert sich das Volum des Sauerstoffs von negativen zu positiven Werthen. Das Umgekehrte scheint wieder in den vertikalen Gruppen, wenigstens bei den „paaren“ Elementen der Fall zu sein. In dieser Beziehung können weitere Untersuchungen der Metalle und ihrer Oxyde von grossem Werthe sein.

Zum Schlusse sagen wir Herrn M. M. Patisson Muir, Cains' College, Cambridge, unseren Dank für die Freundlichkeit, mit der er uns reines Wismuthpentoxyd zur Dichtebestimmung überlassen hat.

Owens College, Manchester, 20. December 1880.

#### 14. Bohuslav Brauner: Ueber das Atomgewicht des Berylliums.

(Eingegangen am 24. Decbr. 1880; verlesen in der Sitzung am 10. Januar 1881 von Hrn. A. Pinner.)

Die Frage nach dem Atomgewicht des Berylliums<sup>1)</sup> beschäftigt bekanntlich noch einige Chemiker, obwohl Hr. Nilson<sup>2)</sup> dieselbe als vollständig gelöst ansieht, und zwar zu Gunsten des dreiwerthigen Berylliums.

Ich hatte vor mehr als zwei Jahren<sup>3)</sup> die Vermuthung ausgesprochen, dass das zweiwerthige Beryllium den 11 Elementen mit kleinem Atomgewicht zuzuzählen sei, welche bei gewöhnlicher Temperatur von dem Dulong-Petit'schen Gesetze mehr oder weniger abweichen, nämlich: B, C, Mg, Al, Si, P, S und H, O, N, F (in festen Verbindungen).

Die neuesten ausführlichen und werthvollen Untersuchungen der Herren Nilson und Pettersson<sup>4)</sup> behandeln 1) die Veränderung der specifischen Wärme des Berylliums, 2) die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen der Erdmetalle.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 381, 576, 906.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 2085.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XI, 872.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIII, 1451.