

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Direkte und indirekte Bestimmung der Zersetzungswärme des Ozons von H. G. L. van der Meulen (*Rec. trav. chim.* 11, 69). Verfasser giebt die ausführliche Beschreibung der Apparate und Beobachtungen, durch welche er die Zersetzungswärme des Ozons zu messen versucht hat (vergl. *diese Berichte* XV, 511). Als definitives Resultat findet derselbe für den Wärmewerth der Oxydation von arseniger Säure durch Ozon ($\text{As}_2\text{O}_3\text{Aq.}, 2\text{O}_3$) = 143.60 Cal. Da die Oxydationswärme für freien Sauerstoff nach J. Thomsen 78.71 Cal. beträgt, so müssen bei der Zersetzung des Ozons in freien Sauerstoff 65.19 Cal. frei werden. Die direkte Zersetzung des Ozons im Calorimeter durch Platinmohr hat dem Verfasser den Wärmewerth 71.80 Cal. ergeben.

Horstmann.

Ueber die specifischen Volumina der Elemente in flüssigen und festen Körpern von M. Schalfefjew (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1883 (1) 210). Verfasser unterwarf einer vergleichenden Untersuchung der theoretischen und der durch Versuche gefundenen specifischen Volumina folgende Verbindungen: ungesättigte Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_nH_{2n} , $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ und $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$, dann Glycole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_2$, Aether der Glycole und Glycerine, verschiedene mehrwerthige Säuren, Ester mehrwerthiger Säuren und Alkohole, einfache und gemischte Aether und Ester ungesättigter Säuren, endlich auch verschiedene aromatische Verbindungen: Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Ketone, Phenole und Alkohole. Indem er bei seinen Untersuchungen beständig auf dem Boden der allgemein angenommenen Ansichten über die Struktur chemischer Verbindungen blieb und einen rein analytischen Weg verfolgte, stiess Schalfefjew auf keine einzige Thatsache, die den angenommenen Grössen der Volumina der Elemente widersprochen hätte. Die theoretischen Volumina fielen immer mit denjenigen zusammen, die durch Versuche

bei leicht zugänglichen Temperaturen gefunden werden konnten. Keines der berechneten Volumina einer Verbindung war grösser, als das Volumen derselben Verbindung bei deren Siedetemperatur. Hinsichtlich der specifischen Volumina des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Kohlenstoffs in den untersuchten Verbindungen zog Schalfejew folgende allgemeine Schlussfolgerungen. 1. Die Volumina des Kohlenstoffs hängen von der Sättigung, Struktur und dem Typus der Verbindungen ab. 2. Die Verbindungen der Fettreihe sind Derivate des Kohlenstoffs, dessen Volumina durch ungrade Zahlen ausgedrückt werden. 3. Die Verbindungen der aromatischen Reihe sind Derivate des Kohlenstoffs, dessen Volumina geraden Zahlen entsprechen. 4. Bei gleicher Sättigung ist das Volumen des Kohlenstoffs in den Verbindungen der Fettreihe grösser, als in denen der aromatischen Reihe. In den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} ist für erstere $C_1 = 21$, für letztere $C_1 = 12$. Bei geschlossener Kette dagegen ist in den Verbindungen der Fettreihe das Volumen des Kohlenstoffs kleiner, als in den aromatischen Verbindungen. 5. Die Ausdrücke: einfache, doppelte und dreifache Bindung entsprechen nicht dem wirklichen Verhalten der Kohlenstoffatome untereinander weder im direkten, noch im umgekehrten Sinne. 6. Die Volumina des Wasserstoffs und Sauerstoffs sind veränderlich und werden durch den Typus der Verbindung bedingt. 7. Die Volumina des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs werden durch ganze Zahlen ausgedrückt. C = 3, 6, 9 18. H = 7, 14. O = 4, 8, 16.

Jawein.

Das optische Drehungsvermögen isomorpher Mischungen aus den Dithionaten des Bleies und Strontiums von G. Bodländer (*Beibl. Ann. Phys. Chem.* 1883, 396—7; aus Inaugur.-Dissert. Breslau 1883) ist annähernd das mittlere der Componenten, d. h. es lässt sich nach der Formel $\alpha_u = \frac{n\alpha + (100 - n)\alpha_1}{100}$ berechnen, wenn n die Anzahl der Moleküle des Salzes mit dem Drehungsvermögen α bedeutet, welche mit 100 — n Molekülen des anderen Salzes mit dem Drehungsvermögen α_1 vermischt sind. Ferner hat Verfasser das Resultat bestätigt, dass die procentische Zusammensetzung der aus einer Lösung sich abscheidenden Krystalle eine ganz andere ist als die der Lösung und der zurückbleibenden Mutterlauge.

Gabriel.

Untersuchung der Bildung und der Eigenschaften des wasserfreien Natriumoxyds von N. Beketow (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1883 (1) 277). Bei seinen Untersuchungen über die gegenseitige Verdrängung der Elemente fand Verfasser, dass die physikalische Dichte derselben (D) sich als ein Produkt des Atomgewichts (p) mit der chemischen Dichte oder der relativen Anzahl (n) der Atome in der

Volumeneinheit ausdrücken lässt: $D = np$. Da aber andererseits die Verdrängung auch durch die grössere oder geringere Energie der chemischen Einwirkung, die durch die freiwerdende Wärmemenge gemessen wird, beeinflusst ist, so muss diese Energie auch eine Funktion des Atomgewichts und der chemischen Dichte sein. Beketow hat nun schon viel früher gezeigt, dass die Energie einer Reaktion nicht allein von den beiden genannten Eigenschaften eines jeden der sich vereinigenden Körper (oder Aequivalente), sondern auch von dem gegenseitigen Verhältniss dieser Aequivalente abhängt, indem die beständigsten Verbindungen dann entstehen, wenn dieses Verhältniss sich der Einheit nähert, d. h. wenn die sich vereinigenden Massen möglichst gleich sind. Von diesem Standpunkt aus betrachtet, bietet die Gruppe der Alkalien, an die sich der Wasserstoff und das Silber anschliessen, ein besonders günstiges Untersuchungsfeld. Es mussten jedoch dazu noch einige fehlende Daten, wie z. B. die Hydratationswärme des wasserfreien Natriumoxyds, dessen Darstellungsweise und chemische Eigenschaften genauer untersucht werden. Versuche, das Natriumoxyd nach Davy durch Einwirken von metallischem Natrium auf das geschmolzene Monohydrat darzustellen, ergaben immer nur das unveränderte Hydrat NaHO , das sich auch in, bis zur Rothgluth erhitzten kupfernen Cylindern, in die überhitzter Wasserdampf eingeleitet und Natriumstückchen geworfen wurden, bildete. Wegen Unausführbarkeit dieser überall angegebenen Darstellungsmethode, bereitete Beketow das Natriumoxyd durch direktes Verbrennen von Natrium in kupfernen Cylindern, indem er in dieselben allmählich geschmolzenes Natrium tröpfeln liess und ein Gemisch von 1 Volumen Sauerstoff mit 4 Volumen Luft leitete. Je schneller die Verbrennung verlief, ein desto reineres Produkt bildete sich. Die Cylinder müssen beständig in heller Rothgluth erhalten werden, damit kein Natriumhyperoxyd entstehe. Zuletzt wurde noch auf dem Gebläse stark erhitzt. Bei gelungenen Versuchen wurde das Oxyd als eine dichte, halbgeschmolzene, rosafarbige Masse erhalten, die sich in Wasser, ohne Gasausscheidung zu einer klaren Flüssigkeit löste, indem ein schöner Niederschlag von metallischem Kupfer zu Boden rann. Zu den kalorimetrischen Versuchen wurden nur diejenigen Proben des Natriumoxyds benutzt, die nur metallisches Kupfer, das nicht im geringsten die weitere thermische Reaktion beeinflusste, und etwas Natrium enthielt, da letzteres immer leicht zu bestimmen war und das thermische Verhalten desselben ohne weiteres in die Rechnung gebracht werden konnte; ausserdem sicherte dasselbe vor der Bildung von Kupferoxydul. An Kohlensäure und Wasser wurden immer nur Spuren aufgefunden. Die Bestimmung der Hydratationswärme des wasserfreien Natriumoxyds machte bedeutend geringere Schwierigkeiten, als die Darstellung von

genügend reinen Proben desselben, da die Lösung sehr schnell verläuft und jede Beobachtung nur 3—4 Minuten beansprucht. Für die volle Hydratations- und Lösungswärme der Reaktion $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + aq$ fand Beketow in runder Zahl + 55.000 c, wodurch, wenn ausserdem die Oxydationswärme des Natriums in Betracht gezogen wird, die heftige Einwirkung des Natriums auf Wasser vollkommen erklärt wird. Auch die oben bewiesene Unmöglichkeit, das zweite Wasserstoffatom des Wassers durch Natrium, ja selbst bei ziemlich hoher Temperatur, zu ersetzen, findet durch die gefundene Zahl ihre Erklärung. Nach Berthelot entspricht nämlich die Hydratations- und Lösungswärme der Reaktion $2\frac{\text{Na}}{\text{H}}\text{O} + aq = 19.560$ c, woraus für die Reaktion $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\frac{\text{Na}}{\text{H}}\text{O} = +55.000 - 19.560 = 35.440$ c folgen oder für ein Molekül des Hydrats = + 17.720 c. Wird zu der letzten Zahl die Oxydationswärme eines Wasserstoffatoms addirt, so erhält man die Summe 52.220 c, die um + 2090 c grösser ist, als die Oxydationswärme eines Natriumatoms (50.130 c). Die Reaktion $\text{NaHO} + \text{Na} = \text{Na}_2\text{O} + \text{H}$ würde also keine exothermische, sondern eine endothermische sein, die 2090 c absorbiren müsste. Wenn sich nun aber der Wasserstoff im Monohydrat nicht durch Natrium ersetzen lässt, so muss umgekehrt die Reaktion der Verdrängung eines Natriumatoms im Oxyde durch Wasserstoff verhältnissmässig leicht verlaufen. Um dies zu beweisen, wurde nur Kupfer enthaltendes Natriumoxyd in ein eingebogenes, oben zugeschmolzenes Glasrohr gebracht, das über Quecksilber mit Wasserstoff gefüllt wurde. Beim Erwärmen stieg in der That noch vor dem Erweichen des Glases das Quecksilber und im Natriumoxyde konnte metallisches Natrium leicht aufgefunden werden. Wasserstoff und Natrium können sich also gegenseitig aus ihren Sauerstoffverbindungen verdrängen, ohne dabei dem Princip der Maximalarbeit zu widersprechen, da beide Reaktionen unter Wärmeausscheidung vor sich gehen. Die Bildung des Monohydrats aus dem wasserfreien Oxyde verlangt die Verwerfung der früheren Formel Na_2O , H_2O , durch die aber die Ausscheidung der bedeutenden Wärmemenge beim Einwirken des ersten Wassermoleküls auf das Oxyd sich leicht erklären liess. Um diese Wärmeausscheidung unter Zugrundelegung der Formel $\frac{\text{Na}}{\text{H}}\text{O}$ erklären zu können, zieht Beketow in den drei Verbindungen H_2O , Na_2O und $\frac{\text{Na}}{\text{H}}\text{O}$ die drei unter sich äquivalenten metallischen Massen, 2, 46 und 24, die sich alle mit 16 Aequivalenten Sauerstoff verbinden, in Betracht. Bei der Vereinigung des gemischten Radikals (NaH) werden 102 c und nicht 84.5 c frei, was man eigentlich als Mittel aus den Verbindungswärmen des Wasserstoffs und des Natriums mit Sauerstoff erwarten müsste. Der auf

diese Weise entstehende Ueberschuss wird nun nach Beketow aller Wahrscheinlichkeit nach durch das Verhältniss der chemischen Energie zu der grösseren oder geringeren Gleichheit der Massen der sich verbindenden Körper erklärt. In den vorliegenden Verhältnissen: $\frac{\text{Na}_2}{\text{O}}$
 $= \frac{46}{16}$; $\frac{\text{H}_2}{\text{O}} = \frac{2}{16}$ und $\frac{\text{NaH}}{\text{O}} = \frac{24}{16}$ nähert sich nämlich letzteres am meisten der Einheit. Am beständigsten sind ja diejenigen Oxyde, wo dieses Verhältniss am besten dieser von Beketow schon 1859 aufgestellten Regel entspricht, wie z. B. bei der Kieselerde das Verhältniss $\frac{14}{16}$ und bei der Thonerde das von $\frac{18}{16}$.

Bei seinen weiteren Versuchen reines Natriumoxyd aus leicht reducirbaren Oxyden darzustellen, erhielt Beketow als er Natriumamalgam mit Quecksilberoxyd in äquivalenten Mengen im eisernen Tiegel erhitzte, allem Anscheine nach, die Verbindung Na_2HgO_2 , deren grauweisse Farbe, durch die geringsten Mengen von Wasserdampf, schon beim Anhauchen, röthlich wird.

Die Kenntniss der Hydratationswärme des wasserfreien Natriumoxyds hätte auch, unter Benutzung der thermochemischen Daten von Berthelot und Thomsen, die merkwürdige Energie, mit der die Vereinigung des Natriumoxyds mit Kohlensäure verläuft, voraussehen lassen. Die Verbindungswärme dieser beiden Anhydride beträgt + 75280 c. Auch die Einwirkung des Kohlenoxyds auf Natriumoxyd war vom thermochemischen Standpunkte aus vorausszusehen, da die Summe der Bildungswärmen: $(\text{CO} + \text{O} = 67 \text{ c}) + (\text{CO}_2 + \text{Na}_2 = 75 \text{ c}) = 142 \text{ c}$ um + 42 c grösser ist, als diejenige des Natriumoxyds. Schön bei Temperaturen zwischen 290—310° erscheinen in mit Kohlenoxyd umgebenen Natriumoxyde metallische Tropfen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung $2\text{Na}_2\text{O} + \text{CO} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2$, und zwar nur in dieser einen Phase, da die binäre Formel Na_2O , CO_2 thermochemisch nicht zulässig ist. Ueber 320° beginnt die Bildung einer schwarzen Verbindung des Kohlenoxyds mit Natrium. Jawein.

Ueber die Dissociationsspannung des festen Schwefligsäurehydrates von H. Bakhuis Rooseboom; durch *Rec. trav. chim.* II, 98—99; aus *Acad. Roy. Sci. Amsterd.* 26. Mai 1883. Die Zersetzung des festen Schwefligsäurehydrats im geschlossenen Gefäss findet ihre Grenze durch ein Tensionsmaximum des entwickelten Schwefelbioxydes, welche unabhängig ist von der dissociirten Menge. Diese Tension steigt von 0.305 m bei 0° auf 1.15 m bei 10° und beträgt bei 7° 1 Atm. = 0.76 m. Gabriel.

Ueber die Ausdehnung und Zusammensetzung der wässrigen Lösungen von Glycerin von A. Emo (*Beibl. Ann. Phys.*

Chem. 1883, 349 — 350, aus *Riv. Scient. Industr. Firenze* 1882, 20 pp). In nachstehender Tabelle bedeutet x den Procentgehalt der Lösung an Glycerin, α und β sind die Constanten der Formel

$$V_t = V_0(1 + \alpha t + \beta t^2).$$

x	$\alpha \cdot 10^7$	$\beta \cdot 10^{10}$	x	$\alpha \cdot 10^7$	$\beta \cdot 10^{10}$
100	4853	4395	50	3864	15910
90	4693	7859	40	3320	20320
80	4693	8813	30	2509	25840
70	4588	9989	20	1860	30390
60	4402	12030	10	1214	33410

Ein Maximum der Contraction findet bei einer Lösung von 43 Theilen Wasser auf 57 Theile Glycerin statt. Gabriel.

Ueber die Sulfide des Phosphors von Isambert (*Compt. rend.* 96, 1771). Verfasser sucht seine Ansicht, dass die Subsulfide des Phosphors keine chemischen Verbindungen, sondern lediglich Auflösungen des Phosphors in Schwefel sind, gegen Lemoine durch eine weitere Thatsache zu erhärten, dass nämlich beim Erhitzen der Subsulfide im Vacuum auf 100° der Phosphor überdestillirt und der Schwefel im Rückstand bleibt. Pinner.

Untersuchungen über die Gewinnung krystallisirter Borate auf nassem Wege von A. Ditte (*Compt. rend.* 96, 1663). Auf folgendem Wege hat Verfasser borsaure Salze des Calciums, Strontiums, Baryums, Magnesiums, Cadmiums, Nickels, Cobalts, Zinks, Kupfers u. s. w. in krystallisirtem Zustande zu gewinnen vermocht. Man löst die betreffende Base (oder deren Carbonat) bei mässiger Temperatur in bei 40° gesättigter Borsäurelösung und lässt die filtrirte Lösung verdunsten. Es krystallisirt alsdann ein Salz der Formel $M''B_5O_{13} + xH_2O$, z. B. $CaB_4O_7 + 12H_2O$. Erhitzt man diese Lösung, so trübt sie sich bei ca. 70° und beim Kochen setzt sich ein reichlicher Niederschlag ab, der beim Erkalten sich wieder löst. Giesst man jedoch die heisse Flüssigkeit vom Niederschlag fast vollständig ab, so wird der letztere bei gewöhnlicher Temperatur allmählich krystallinisch und besitzt dann die Zusammensetzung $MB_4O_7 + xH_2O$, z. B. $CaB_4O_7 + 3H_2O$. Fügt man endlich zu dem amorphen Niederschlag, den man durch Boraxlösung in der Lösung eines Metallsalzes erhält, einen Ueberschuss der betreffenden Base bei 10°, so ballt er sich zusammen und verwandelt sich in wenigen Stunden in glänzende Krystalle der Zusammensetzung $MB_2O_4 + xH_2O$, z. B. $CaBa_2O_4 + 7H_2O$. — Die einzelnen Salze sind übrigens in der Abhandlung nicht beschrieben. Pinner.

Ueber gebrannten Gyps von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 96, 1668). Da der gebrannte Gyps stets ca. 4—9 pCt. Wasser enthält, hat Verfasser versucht, ob nicht ausser dem gewöhnlichen Gyps $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ein anderes, bei der Temperatur, welcher der gebrannte Gyps ausgesetzt gewesen ist, beständiges Hydrat existirt. Er hat deshalb 10 g gepulverten Gyps auf 155° erhitzt und gefunden, dass derselbe 1.56 g H_2O abgab, d. h. 1.5 Mol. H_2O , erst bei ca. 200° wird derselbe vollständig wasserfrei. Er nimmt deshalb im gebrannten Gyps die Verbindung $\text{CaSO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ an, welcher ein Wassergehalt von 6.2 pCt. Wasser entspricht. Eine gleiche Zusammensetzung ($\text{CaSO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) besitzt, wie Johnston im Jahre 1848 gezeigt hat, der Kesselstein der Schiffskessel und Verfasser hat solchen Kesselstein auf sein Vermögen, mit Wasser zu erhärten, untersucht und gefunden, dass dieser als feines Pulver mit Wasser angerührt, nach drei bis vier Tagen erhärtet. Dass die Erhärtung so viel mehr Zeit erfordert als der gebrannte Gyps, darf nicht auffallen, da der Gyps durch das Brennen so äusserst porös wird, während der Kesselstein krystallinisch und compact ist.

Pinner.

Ueber die Hydrate des Baryums von E. J. Maumené (*Compt. rend.* 96, 1730). Hr. Maumené, der sein eigenes chemisches System besitzt, bestreitet die Regelmässigkeit der Zusammensetzung der basischen Hydrate als $\text{R}'\text{OH}$ oder, wie er schreibt, $\text{RO} + \text{HO}$ ($0 = 8$) und $\text{RO} + x\text{HO}$. So versichert er, dass die Baryumhydrate tatsächlich folgendermaassen zusammengesetzt seien: das in der Glühhitze geschmolzene Hydrat nicht $\text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaO} + \text{H}_2\text{O}$, sondern $\text{BaO} + 1.214\text{H}_2\text{O}$, das in mässiger Wärme krystallisirte sei $\text{BaO} + 2.83\text{H}_2\text{O}$, das bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirte $\text{BaO} + 8.5\text{H}_2\text{O}$, das geschmolzene Natriumhydrat sei $\text{Na}_2\text{O} + 1.14\text{H}_2\text{O}$, das aus Wasser krystallisirte $\text{Na}_2\text{O} + 3.44\text{H}_2\text{O}$ u. s. w. Ob seine Substanzen so rein gewesen, dass durch sie derartige Fragen entschieden werden könnten, giebt Hr. Maumené nicht an.

Pinner.

Ueber die Darstellung von Schwerspath, Cölestin und Anhydrit von A. Gorgeu (*Compt. rend.* 96, 1734). Verfasser hat gefunden, dass die Sulfate der alkalischen Erden in sehr erheblicher Menge löslich sind in geschmolzenen Chloriden, namentlich in Chlormangan, Chlornatrium und Chlorkalium, so wie in den Chloriden ihres eigenen Metalles. Dadurch ist es möglich, diese Sulfate in krystallisirtem Zustande zu gewinnen und die Krystalle besitzen dieselbe Form, dieselbe Dichte und dieselbe Härte wie die in der Natur vorkommenden Mineralien.

Pinner.

Ueber das Spektrum des Berylliums, nebst Bemerkungen über die Stellung dieses Metalles unter den Elementen von W. N. Hartley (*Chem. Soc.* 1883, 316—319). Gestützt auf die Beob-

achtung, dass Elemente gleicher Gruppen sehr deutliche Analogien in der Anordnung ihrer Spektren zeigen, suchte der Verfasser durch Untersuchung des Spektrums des Berylliums Sicherheit über dessen Stellung im periodischen Systeme zu gewinnen. Er entwarf das Funkenspektrum des Chlorberylliums und bestimmte fünf Linien, für welche $\lambda = 3320.5$ beziehentlich $3130.2 - 2649.4 - 2493.2$ und 2477.7 ist. Nach Nilson und Petterson soll das Beryllium das erste Glied der Reihe sein, in welcher auch Scandium und Yttrium stehen. Nach dem Verfasser ist jedoch der Charakter des Spektrums durchaus verschieden von dem der genannten beiden Erdmetalle, ebenso ohne Beziehung zu dem Spektrum des Bors, Siliciums oder Kohlenstoffs, dagegen zeigt es Analogie mit dem des Lithiums und auch mit dem des Calciums, weshalb der Verfasser es als zweiatomiges Element in eine Reihe mit Calcium, Strontium und Baryum stellt. Schertel.

Einwirkung von Schwefelblei auf die Metalchloride von A. Levallois (*Compt. rend.* 96, 1666). Reibt man gefälltes Schwefelblei oder fein gepulverten Bleiglanz mit mit Alkohol befeuchtetem Sublimat zusammen, so beobachtet man eine beträchtliche Wärmeentwicklung; erhitzt man die Masse schwach in einem Sandbade, so wird sie vollständig weiss und stellt nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol, behufs Entfernung des überschüssigen Sublimats, ein weisses, amorphes Pulver dar, welches durch Wasser zersetzt wird, am Licht schnell sich schwärzt und die Zusammensetzung $3\text{PbS} \cdot 4\text{HgCl}_2$ besitzt. — Mit einem grossen Ueberschuss von Chlorzink auf 200° erhitzt, liefert das Schwefelblei eine weisse, zerfliessliche Masse, die nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol, $\text{PbS} \cdot \text{ZnCl}_2$, zusammengesetzt ist und durch Wasser gelb, dann schwarz wird. — Anders verlaufen die Reaktionen, wenn man Schwefelblei mit einem Metalchlorid und Wasser in geschlossener Röhre auf etwa 160° erhitzt. Chlorsilber und Sublimat geben hierbei Chlorblei und Ag_2S , bezw. HgS , die Chloride vom Zink, Eisen, Zinn, Antimon liefern krystallinische, noch nicht näher untersuchte Verbindungen. Pinner.

Beiträge zur Chemie der Ceritmetalle von Bohaslav Brauner (*Chem. Soc.* 1883, 278—289). Die Differenzen, welche zwischen den verschiedenen, für das Atomgewicht des Didym gefundenen Werthen herrschen (Marignac 143.7 und 145.2, Zschiesche 142.0, Cleve 147.2, Brauner, *diese Berichte* XV, 112, 146.58) veranlassten den Verfasser zu erneuter Untersuchung. Ein mit besonderer Sorgfalt hergestelltes Didymoxyd von licht aschgrauer Farbe, ohne Stich ins bräunliche, ergab bei der Ueberführung in Sulfat $\text{Di} = 145.36$. Ein Theil des Präparates wurde durch partielle Fällung mit Ammoniak in zwei Portionen getheilt, welche die Werthe 145.50, beziehungsweise

145.31 ergaben; ein anderer Theil war durch Fällung mit Kalium-sulfat in zwei Hälften getrennt worden, aus deren einer für Di 145.42, aus der anderen 145.53 folgte. Aus dem zur früheren Atomgewichtsbestimmung (Di = 146.58) benutzten Präparate wurden durch fraktionirte Fällung mit Ammoniak die leichter fällbaren Antheile entfernt; der Rest ergab Di = 145.40. Dadurch wird die Anwesenheit eines weniger basischen Oxydes von höherem Atomgewichte, Diγ, (siehe *diese Berichte* XV, 2231) wahrscheinlicher. Zur Auffindung derselben wurde eine grössere Menge Ceroxyde in Arbeit genommen. Zur Abscheidung der Hauptmenge des Ceroxyduls empfiehlt Verfasser die concentrirte Lösung der Nitrate in kochendes Wasser zu giessen ohne Zusatz von Schwefelsäure. Die Trennung von Lanthan und Didym durch fraktionirte Fällung mit Ammoniak führt er derart aus, dass er zuerst die Hälfte der gemischten Oxyde niederschlägt und aus dem wieder gelösten Niederschlage zwei Drittel der Menge und so fort; dadurch wird reichere Ausbeute an Didym erhalten. Zur Fällung bedient er sich eines verdünnten Ammoniaks von bekannter Stärke, welches aus einer Bürette in die erwärmte Lösung eingetropft wird. Das von Cer und Lanthan befreite Didym enthielt noch beträchtliche Mengen Gadoliniterden, welche man durch mehrfache Behandlung der mit Kali gefällten Oxyde mit Ameisensäure zu entfernen suchte. Das rückständige Didym zeigte das Atomgewicht 145.9. Nachdem dieses durch fraktionirte Fällung in fünf Portionen getheilt und jede derselben nochmals mit Ameisensäure behandelt worden war, wurden die Verbindungsgewichte bestimmt und zwischen 144.32 als Minimum und 149.46 als Maximum gefunden. Die Portion mit dem höchsten Verbindungsgewichte und der schwächsten Basis zeigte die im Violet liegenden Absorptionsbänder des Samariums und die Hauptstreifen des Didyms. Dabei beobachtete der Verfasser, dass in dem Spektrum einer Didymlösung, die grössere Mengen Samarium enthält, die Bänder $\lambda = 482.5 - 475.8 - 469.1$ völlig verschwinden und dass bei allmählicher Concentration der gemischten Lösungen an Stelle der fehlenden Didymbänder ein langes, doppeltes Absorptionsband auftritt, nämlich Sm_3 und Sm_4 . — Die Lösung des erwähnten Präparates liess ausser den Linien des Samariums auch noch Holmium und Erbium erkennen. Der Didymgehalt der Lösung wurde durch Vergleich mit einer Lösung von Didymsulfat bekannter Stärke ermittelt, welche die gelben und grünen Bänder in gleicher Intensität zeigte und dann das Atomgewicht des Samariums, $Sm = 150.7$, berechnet. — Die Antheile, deren Atomgewicht 145.2 — 145.4 betrug, zeigten die Samariumlinien nur schwach und unvollständig und wurden deshalb als so gut wie rein betrachtet und die Werthe Di = 145.2 — 145.4 als die möglichste genaueste Annäherung an das wahre Atomgewicht.

Schertel.

Ueber einige Eigenschaften des Zinnsulfürs, -selenürs und tellurürs von A. Ditte (*Compt. rend.* 96, 1790). Erhitzt man ein Gemisch gleicher Moleküle Zinn und Schwefel gelinde, so destillirt der grössere Theil des Schwefels und man erhält eine mattgraue Masse von Zinn mit etwas Sulfür. Erhitzt man diese Masse von Neuem mit Schwefel zur Rothgluth, so erhält man eine geschmolzene, stark glänzende Masse mit blätterigem Bruch, welche etwas unreines Zinnsulfür ist und durch Erhitzen im Wasserstoffstrom bis zur hellen Rothgluth gereinigt werden kann. Dasselbe schmilzt in Dunkelrothgluth, beginnt in Hellrothgluth unter Bildung eines grünen Dampfes zu sublimiren, besitzt ein dem Bleiglanz ähnliches Aussehen, giebt ein abfärbendes Pulver und hat bei 0° das specifische Gewicht 5.0802. Beim Erstarren vergrössert das geschmolzene Sulfür sein Volum sehr beträchtlich. Im Wasserstoffstrom erhitzt, zersetzt es sich in der Rothgluth allmählich unter Zurücklassung von metallischem Zinn. Andererseits geht Zinn beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom in Zinnsulfür über. — Das Zinnselenür, SnSe , in analoger Weise dargestellt, schmilzt in Hellrothgluth und liefert dabei einen grünen Dampf. Es gleicht völlig dem Sulfür und hat die Dichte 6.179 bei 0°. — Das Zintellurür, SnTe , entsteht unter Lichtentwicklung beim Zusammenschmelzen beider Bestandtheile. Es schmilzt und verdampft langsam in der Gelbgluth, ist grauweiss, metallglänzend, leicht zerbrechlich mit körnigem Bruch, hat die Dichte 6.478 bei 0° und zersetzt sich nicht in der Hitze.

Pinner.

Elektrolyse von Wismuthlösungen von H. Wiley Thomas und Edgar F. Smith (*Americ. Chem. Journ.* 5, 114). Das Wismuth wurde theils als Sulfat, theils als Citrat in alkalischer Lösung, theils als Citrat vermischt mit Natriumcitrat und freier Säure, der Wirkung des Stromes ausgesetzt. Das Metall schied sich gleichmässig compact auf dem Pole aus. Die Resultate erscheinen quantitativ zufriedenstellend.

Schertel.

Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen von S. M. Jörgensen (*Journ. pr. Chem.* (2), 27, 433—489; siehe diese Berichte XV, 1567). Durch die Entdeckung der Chromammoniakverbindungen gewann das Studium der Rhodiumbasen wegen der zwischen Chrom und Rhodium bestehenden Analogien (beide bilden basische Oxyde der Formel R_2O_3 , welche aus der Lösung in Kali durch Kochen abgeschieden werden; beide bilden ein in Wasser lösliches und ein isomeres unlösliches Chlorid, auch die Rhodiumsalze treten in zwei Modificationen, einer rothen und einer gelben auf) erhöhtes Interesse. Zur Darstellung der bereits von Vauquelin (1813), dann von Berzelius und später von Claus beobachteten Verbindung wurde ein ziemlich reines zusammengesetztes Metall mit Zink legirt,

die Legirung erst mit Salzsäure und der schwarzgraue Rückstand von Rhodiumzink mit Königswasser behandelt. Die erst zur Trockniss gedämpfte, dann mit Wasser aufgenommene Lösung wird nach Abscheidung von etwas Iridiumsalmiak mit viel Ammoniak versetzt, wodurch erst Rhodiumoxydhydrät gefällt wird, welches sich beim Eindampfen löst unter gleichzeitiger Entstehung reichlicher Mengen gelber Krystalle von Chloropurpureorhodiumchlorid, welches noch weiter gereinigt werden muss. Im reinsten Zustande stellt dasselbe ein hell-schwefelgelbliches, fast weisses Krystallpulver dar. Das Salz ist völlig isomorph mit Chloropurpureokobaltchlorid. Bei 18° ist sein spezifisches Gewicht 2.079 und das Molekularvolum 283.8, während die entsprechenden Kobalt- und Chromverbindungen das Molekularvolum 277.7 und 289.2 besitzen. Bei 14° löst es sich in 179 Theilen Wasser, leichter in heissem. Es kann ohne Zersetzung mehrere Stunden bis 190° erhitzt werden. Ueber der Lampe decrepitiert das krystallisirte Salz, aber nicht das gefällte. Durch Glühen im trockenen Chlor wird es zu Rhodiumchlorid, im trockenen Chlorwasserstoff zu Rhodiummetall; in trockener Kohlensäure geglüht zersetzt es sich nach der Gleichung: $\text{Cl}_2 \cdot [\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3] \cdot \text{Cl}_4 = 2\text{Rh} + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{NH}_3 + 2\text{N}$; beim Glühen in Wasserstoff wird aller Stickstoff als Ammoniak oder Salmiak frei, wie bereits Claus beobachtet hat. Durch Reduktionsmittel wird das Salz leicht zersetzt unter Abscheidung von Rhodiummetall, dagegen ist es ungemein beständig gegen saure Oxydationsmittel, indem es sich selbst mit überschüssigem Königswasser, sowie mit Salzsäure und Kaliumchlorat kochen lässt, ohne mehr als spurweise zersetzt zu werden. Weniger gut widersteht es alkalischen Oxydationsmitteln. Die Lösung in Natronlauge giebt beim Erwärmen mit concentrirtem Natriumhypochlorit eine olivengrüne Lösung von RhO_2 , die beim Stehen einen voluminösen schwarzgrünen Niederschlag absetzt. — Die kalt gesättigte Lösung zeigt gegen die Fällungsmittel, welche für Chloropurpureosalze charakteristisch sind, ein überraschend ähnliches Verhalten wie die Kobalt- und Chromverbindungen. (Siehe diese Berichte XI, 2140; XII, 2019.) Entscheidend für seinen Charakter als Chloropurpureosalz ist das Verhalten gegen Silbernitrat, welches in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen nur vier von den sechs Chloratomen auswechselt und die Reaktion mit Silberoxyd und Wasser, welche von Claus (*Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, Dorpat 1854, S. 87) durchaus unrichtig beobachtet worden ist. Reibt man das Salz mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd und sehr wenig Wasser zusammen, so enthält das hellgelbe, stark alkalische Filtrat nur Chloropurpureorhodiumhydrat, welches mit Säuren wieder Chloropurpureosalze liefert. Die Base kommt an Stärke dem Kalihydrat nahe; sie fällt aus Salzen Thonerde, löslich im Ueberschusse, Kupferoxyd und Silberoxyd, beide unlöslich im Ueberschusse. Durch langes Stehen oder

durch Erhitzen geht sie in ein Gemisch von Roseorhodiumchlorid und Roseorhodiumhydrat über, wobei keine Ammoniakentwicklung stattfindet. Die Lösung wird nun nicht mehr durch Salzsäure gefällt, giebt aber, mit Salpetersäure neutralisirt, mit Silbernitrat einen Niederschlag mit Chlorsilber, und nach schwacher Uebersättigung mit Salzsäure die für Roseosalze charakteristischen Niederschläge mit Ferridcyankalium — nach Farbe und Form von der entsprechenden Chromverbindung nicht zu unterscheiden — mit Natriumpyrophosphat, sowie mit Wasserstoffplatinchlorid und Magnesiumsulfat — Roseorhodiumsulfatplatinchlorid. Das empfindlichste Reagens auf das Roseosalz ist Ferridcyankalium, welches aus 2 ccm einer Lösung, die nur $\frac{1}{400}$ Roseosalz enthält, nach wenigen Minuten noch einen reichlichen Niederschlag erzeugt. Auch durch Kochen mit Kali oder Natron geht das Purpureosalz ohne Ammoniakentwicklung in das Roseosalz über, ebenso wird es beim Lösen in siedendem Ammoniak zu Roseorhodiumchlorid, ganz entsprechend dem Kobaltsalze; aber bereits beim Kochen mit Wasser und Verdampfen des Ammoniaks findet Rückbildung in Purpureosalz statt, weshalb das von älteren Autoren empfohlene Umkrystallisiren des Chlorochlorides aus verdünntem Ammoniak ohne Verlust geschehen konnte, aber auch ohne dass die stattfindende Umwandlung bemerkt wurde. Das Chloropurpureorhodiumbromid ist ein fast weisses Krystallpulver in den Formen der entsprechenden Chromverbindung; das Chlorojodid durch Einfiltriren des gelösten Chlorochlorides in Jodkalium erhalten bildet demantglänzende Oktaëder. Das Chloropurpureorhodiumnitrat, $\text{Cl}_2 \cdot (\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3) \cdot 4\text{NO}_3$, wird durch Einfiltriren der heissen Lösung des Chlorochlorides in concentrirte abgekühlte Salpetersäure als weisser Niederschlag in mikroskopischen oktaëdrischen Krystallen erhalten, welche ähnlich verwachsen sind wie der der Chromverbindung. — Chloropurpureosiliciumfluorid, $\text{Cl}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{SiF}_6$, bildet schön glänzende Blätter von weisser Farbe mit Stich in das Strohgelbe, welche unter dem Mikroskope rhomboidale Tafeln darstellen, die mit der Kobalt- und Chromverbindung völlig isomorph sind. — Chloropurpureorhodiumplatinchlorid, $\text{Cl}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{PtCl}_6$, chamoisgelber krystallischer Niederschlag mit den mikroskopischen Formen der entsprechenden Kobalt- und Chromsalze. — Chloropurpureorhodiumsulfate: α) Saures, $2\text{Cl}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{SO}_4, 3\text{H}_2\text{SO}_4$, völlig analog den entsprechenden Chlorokobalt- und Chlorochromsulfaten und Berthelot's Sulfat: $4\text{K}_2\text{SO}_4, 3\text{H}_2\text{SO}_4$. Es wird durch Zusammenreiben von 5 g Chlorochlorid mit 15 g concentrirter kalter Schwefelsäure und Lösen des feinnadeligen weissen Niederschlages in 50—60 ccm warmem Wasser dargestellt. Die gelbe Lösung scheidet beim Stehen eine reichliche Krystallisation hellschwefelgelber glänzender Prismen ab. Das in Wasser schwer lösliche Salz giebt die Reaktionen der Chloro-

purpureosalze und mit einer Lösung von Jod in Jodkalium einen olivengrünen cantharidenglänzenden Niederschlag von Perjodidsulfat, welches der Kobaltverbindung (*Journ. pr. Chem.* (2), 15, 419) entspricht. *b*) Normales, $\text{Cl}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{SO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$, durch Neutralisiren des Chloropurpureohydrates mit Schwefelsäure oder durch Fällen der verdünnten Mutterlauge des sauren Salzes mit Weingeist gewonnen. — Chloropurpureorhodiumcarbonat, $\text{Cl}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{CO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$, durch Zusammenreiben des gereinigten Chlorchlorides mit Wasser und Silbercarbonat und Fällen des klaren Filtrates durch allmählichen Zusatz von Weingeist als hellgelbes Krystallpulver erhalten. Die stark alkalische Lösung lässt sich ohne Veränderung zum Sieden bringen, das lufttrockene Salz verliert noch bei 100° kein Wasser, erleidet aber bei 115° tiefgreifende Zersetzung.

II. Bromopurpureorhodiumsalze. Bromopurpureorhodiumbromid, $\text{Br}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot \text{Br}_4$, wird erhalten durch Auflösen des reinen Rhodiumzinkes in einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure, worauf nach Verjagen des überschüssigen Bromes in analoger Weise verfahren wird wie bei Darstellung des Chlorchlorides, oder aus dem Chloropurpureochloride, indem man dasselbe durch verdünnte Natronlauge unter Erwärmen auf dem Wasserbade in die Roseo-Verbindung überführt, mit concentrirter überschüssiger Bromwasserstoffsäure das Roseobromid als gelblich weisses Krystallpulver fällt und das rein gewaschene und lufttrockene Salz durch Erwärmen auf 100° in das Bromopurpureosalz verwandelt. Auch aus dem Roseorhodiumhydrat wird es durch Uebersättigen mit Bromwasserstoff und zwei-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade dargestellt. Das Salz kann aus kochendem Wasser umkrystallisirt und in schönen tiefgelben Krystallen erhalten werden. Das specifische Gewicht des Salzes wurde bei $17.5^\circ = 2.650$ gefunden. Es giebt mit den Fällungsmitteln für die Purpureosalze die charakteristischen Niederschläge und verhält sich der Chlorverbindung durchaus ähnlich. Bromopurpureorhodiumnitrat, $\text{Br}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 4\text{NO}_3$, von der Farbe des Baryumchromates, bildet nach Umkrystallisiren aus heissem Wasser oktaëdrische Krystalle. — Bromopurpureorhodiumsiliciumfluorid, $\text{Br}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{SiFe}_6$, schöne schwefelgelbe Blätter, die unter dem Mikroskope rechtwinklige, oftmals zerrissene, Tafeln darstellen. — Bromopurpureorhodiumplatinbromid, $\text{Br}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{PtBr}_6$, bildet goldglänzende, gelblichrothe kleine Krystallaggregate, wenn eine kalte Lösung des Bromobromides in Natriumplatinbromid einfiltrirt wird; dagegen tiefzinnberrothe grössere bei Anwendung einer kochenden Lösung.

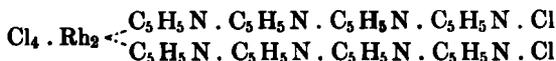
III. Jodopurpureorhodiumsalze. Jodopurpureorhodiumjodid, $\text{J}_2 \cdot [\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3] \cdot \text{J}_4$. Dieses Salz wird durch Uebersättigen

von Roseochromhydrat mit Jodwasserstoffsäure und mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade als gelbbrauner grosskrystallischer Niederschlag gewonnen, welcher jedoch mit Jod und schwarzem Rhodiumjodid verunreinigt ist. Zur Reinigung wird es mit halbverdünnter Salzsäure mehrmals zerrieben, das entstandene Jodochlorid in heissem Wasser gelöst und in überschüssige verdünnte Salzsäure einfiltrirt. Aus diesem Jodochlorid sind die übrigen Jodopurpureosalze leicht darstellbar, das Jodojodid durch Umsetzung mit Jodkalium oder Jodwasserstoffsäure. Das Jodopurpureorhodiumjodid bildet ein orangerotheres Pulver, nach dem Umkrystallisiren kleine schöne Krystalle, welche dem Chlorochloride isomer sind. Specifisches Gewicht 3.110 bei 14.8. — Das Jodopurpureorhodiumchlorid, $J_2 \cdot [Rh_2, 10NH_3] \cdot Cl_4$, ist ein tiefchromgelbes Krystallpulver, verhältnissmässig leicht löslich in kaltem Wasser. Die Jodopurpureorhodiumsalze entsprechen völlig den analogen Chromverbindungen (siehe *diese Berichte* XV, 354). Jodopurpureorhodiumnitrat, $J_2[Rh_2, 10NH_3] \cdot 4NO_3$, chromgelber Niederschlag, welcher durch Umkrystallisiren in scharf ausgebildeten kleinen Oktaedern erscheint. — Jodopurpureorhodiumsiliciumfluorid, $J_2 \cdot [Rh_2, 10NH_3] \cdot 2SiF_6$, stark glänzende hell chromgelbe Blätter, die unter dem Mikroskope rectanguläre Tafeln darstellen. — Jodopurpureorhodiumplatinjodid, $J_2 \cdot [Rh_2, 10NH_3] \cdot 2PtJ_6$, scheidet sich als schwarzer Niederschlag kleiner Krystallaggregate ab, wenn die Lösung eines der Jodosalze mit Calciumplatinjodid gefällt wird. — Jodopurpureorhodiumsulfat: a) gewässertes normales, $J_2 \cdot [Rh_2 \cdot 10NH_3] \cdot 2SO_4, 6H_2O$. Wird Jodochlorid (3.6 g) mit (10 g) concentrirter Schwefelsäure zerrieben, so entsteht unter Entbindung von Salzsäure eine orangegelbe Masse, die sich in 40 cc Wasser klar löst. Eine Probe davon scheidet mit Weingeist sofort Krystalle ab. Fügt man zur Flüssigkeit 1 cc Weingeist von 95 pCt. Tr. und die aus der Probe ausgeschiedenen Krystalle, so erhält man nach 24 Stunden ziemlich grosse orangegelbe Krystalle, welche an der Luft nicht verwittern; b) wasserfreies normales wird aus der Mutterlauge von (a) durch Weingeist gefällt.

IV. Dichlorotetrapyridinrhodiumsalze. Dichlorotetrapyridinrhodiumchlorid, $Cl_4 \cdot [Rh_2, 8C_5H_5N] \cdot Cl_2$. Rhodiumzink wird in Königswasser gelöst, die Lösung von überschüssiger Salpetersäure befreit, eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit 20 Molekülen Pyridin auf je 2 Atome Rhodium versetzt. Die klare Lösung wird beim Erhitzen gelb und scheidet nach längerem Erwärmen beim Erkalten eine reichliche Menge gelber glänzender Prismen und Blätter ab, die aus möglichst wenig siedendem Wasser umkrystallisirt werden. Beim Erhitzen schmilzt das Salz zu schwarzem Oele. In Wasser ist es schwer, in Weingeist leicht löslich. Aus der gesättigten, wässrigen

Lösung wird es durch verdünnte Salpetersäure, Chlor- und Bromwasserstoffsäure als Dichloronitrat u. s. w. in hellgelben glänzenden Nadeln gefällt. Auch verdünnte Schwefelsäure und Fluorsiliciumwasserstoffsäure geben Niederschläge, ebenso Quecksilberchlorid, Ferridcyanalkalium, Wasserstoffplatinchlorid, Goldchlorid, Kaliumchromat und Kaliumdichromat, dithionsaures Natron und Rhodankalium. Mit Silbernitrat wurden in gelinder Wärme nur 2 Atome Chlor gefällt; beim Zusammenreiben mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd entsteht eine gelbe, stark alkalische Lösung von Dichlorotetrapyridinrhodiumhydrat, welche Kohlensäure aus der Luft anzieht, Ammoniak austreibt und mit Säuren wieder die Salze der Basen bildet. Auch nach stundenlangem Erhitzen bleibt die Basis zum grössten Theile unverändert; die Darstellung von Roseosalzen gelingt sonach nicht. Selbst in siedendem Natron löst es sich unverändert und erleidet erst bei längerem Kochen tiefer greifende Zersetzung unter Freiwerden von Pyridin. Mit reichlichem Ammoniak auf dem Wasserbade erhitzt, liefert es Chloropurpureorhodiumchlorid. — Dichloronitrat, $\text{Cl}_4 \cdot [\text{Rh}_2, 8\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] \cdot 2\text{NO}_3$. — Dichlorobromid, $\text{Cl}_4[\text{Rh}_2, 8\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] \cdot \text{Br}_2$ ist dem Chlorid völlig ähnlich. — Dichlorosulfat, $\text{Cl}_4 \cdot [\text{Rh}_2, 8\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] \cdot \text{SO}_4$. — Dichlorotetrapyridinrhodiumplatinchlorid, $\text{Cl}_4 \cdot [\text{Rh}_2, 8\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] \cdot \text{PtCl}_6$, seidenglänzender, chamoisgefärbter Niederschlag, mikroskopischer, vielfach verwachsener Tafeln.

Aus dem beschriebenen Verhalten des Dichlorotetrapyridinrhodiumchlorides ergibt sich die durch die Formel:



angedeutete Constitution. Da das Pyridin eine tertiäre Basis ist, können die Ammoniakverbindungen der hexavalenten Metaldoppelatome nur primäre sein. Verfasser sucht in denselben ein unzweideutiges Beispiel »von der normalen Homologie des pentavalenten Stickstoffes in demselben Sinne, wie wir bei dem tetravalenten Kohlenstoffe solche Verbindungen normal homolog nennen, die sich aus den normalen Paraffinen durch identische Substitution ableiten.«

V. Vorläufige Versuche über das Atomgewicht des Rhodiums. Durch die Analyse des Natriumchlorides hat Berzelius im Mittel zweier Analysen $\text{Rh} = 104.36$ erhalten. Die ausserordentliche Beständigkeit des Chloropurpureorhodiumchlorides und der entsprechenden Bromverbindung geben Garantie für die Möglichkeit der Darstellung in grosser Reinheit, und weil das Rhodium in denselben sich durch Glühen erst an der Luft, dann in Wasserstoff und Kohlensäure mit grosser Schärfe bestimmbar ist, so wurden dieselben zur Bestimmung des Atomgewichtes benutzt. Die — nur als vorläufige

bezeichneten — Versuche ergaben als Mittelwerth $Rh = 103.06$, wofür die von Clark umgerechneten Atomgewichte zu Grunde liegen.

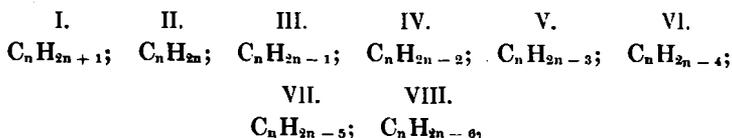
Schertel.

Scovillit, ein neues Phosphat von Salisbury, Conn., von G. J. Brush und S. L. Penfield (*Amer. Journ. of Science* (3), XXV, 459—463). In den Eisen- und Manganerzlageren von Scoville in Salisbury, Conn., findet sich als dünner Ueberzug über Limonit und Pyrolusit ein bräunlich oder gelblich weisses Mineral von radialfaseriger Struktur auf dem Bruche, dessen Härte = 3.5 und dessen specifisches Gewicht etwa 3.97 ist, und dessen Zusammensetzung wie folgt ermittelt wurde: P_2O_5 : 30.12; $(Y, Er)_2O_3$: 10.28; $(La, Di)_2O_3$: 55.73; Fe_2O_3 : 0.30; H_2O : 3.57 — annähernd entsprechend der Formel $R_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Dem Minerale ist Lanthanit in feiner Vertheilung beigemischt.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Anwendbarkeit der Grundzüge des periodischen Gesetzes der Elemente auf organische Verbindungen von Pelopidas (*Vorl. Mittheil. Prot. i. Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 364). Verfasser findet, dass gleichwie die Elemente nach den ansteigenden Zahlen ihrer Atomgewichte im periodischen System geordnet werden, so können auch die Kohlenwasserstoffreste und die Reste (Radikale) stickstoffhaltiger organischer Verbindungen ihrer Zusammensetzung nach in einer bestimmten Reihenfolge in Perioden geordnet werden, in denen gleichfalls eine Wiederholung oder ein allmählicher Uebergang der Eigenschaften der einzelnen Glieder der Perioden nachzuweisen ist. Auch die Anzahl der Glieder oder Radikale einer solchen Periode ist ebenso gross, wie die der Elemente in einer Periode des natürlichen Systems. So z. B. findet bei den zusammengesetzten Ammonium- oder Alkoholradikalen C_nH_{2n+1} ein Uebergang zu Säureradikalen statt. Stellt man nämlich in der ersten Gruppe mit Natrium den alkalischen Tetrammoniumrest $N(C_nH_{2n+1})_4$ oder NC_nH_{2m+4} zusammen und leitet die Vertreter der übrigen Gruppen durch eine beständige Verminderung der Wasserstoffmenge ab, so erhält man in der 7. Gruppe einen Rest von der Zusammensetzung NC_nH_{2m-2} , dessen Vertreter das Cyan sein wird, das ein wirkliches Analogon des Chlors oder Fluors, der Vertreter der 7. Gruppe der Elemente sein wird. Als ein anderes Beispiel wird die Reihe folgender Reste angeführt:



nach welchen dann wieder in die erste Gruppe gehörende Rest $C_n H_{2n-7}$ folgt, also der Benzolrest $C_6 H_5$. Wenn in der angeführten Reihe die ersten Glieder Alkoholreste sind, so werden die letzten Säurereste sein, die ebenso wie die entsprechenden Elemente im Stande sein werden, höhere Oxydationsstufen zu bilden. So z. B. wird der Rest der 6. Gruppe ein Hydrat $RH_2 O_4$ oder $C_n H_{2n-4} H_2 O_4 = C_n H_{2n-2} O_4$ geben. Letztere Formel nun kann als ein Ausdruck für die Zusammensetzung der Homologen der Oxalsäure gesehen werden.

Jawein.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Isobutylene von M. Scheschukow (*Vorl. Mitth. Protok. i. Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 355. Beim Einwirken von Chlor auf Isobutylene bilden sich mehr als $\frac{3}{4}$ der ganzen Masse an Produkten, die zwischen $56-85^\circ$ überdestilliren und in denen 2 isomere Isobutylenchloride, $C_4 H_7 Cl$, nachgewiesen werden konnten. a) Das Isocrotylchlorid, $(CH_3)_2 C : CHCl$, das beim Erwärmen mit Wasser leicht in den Isobutyraldehyd und mit Natriumalkoholat in den Aethylisocrotyläther übergeht. b) Das isomere Chlorid ist in Wasser unlöslich, doch giebt es mit schwacher Pottaschelösung einen ungesättigten Alkohol. Es verbindet sich mit Brom, bildet ein krystallinisches Alkoholat und einen gleichfalls ungesättigten Aether vom Siedepunkt $119-121^\circ$. Die Struktur dieses Chlorids lässt sich wohl durch die Formel $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH_2 Cl$ ausdrücken.

Jawein.

Ueber eine neue Klasse stickstoffhaltiger Körper von A. P. N. Franchimont (durch *Rec. trav. chim.* II, 94—98, aus *Acad. Roy. Scient. Amsterd.* 26. Mai 1883). In der Reihe der zwei Stickstoffatome enthaltenden Körperklassen fehlen die Nitramine, deren erstes Glied $NO_2 \cdot NH_2$ sein würde; selbiges bildet sich bekanntlich nicht, wenn man Ammoniumnitrat erhitzt, sondern es entsteht Stickoxydul; ebensowenig gelangte man zum Ziel, als man Verbindungen von Salpetersäure mit Aminen oder Amiden, für sich oder mit wasserfreier Salpetersäure erhitzte; vielmehr giebt Diäthylaminnitrat bei 170° (van Romburgh) hauptsächlich Nitrosodiäthylamin und Wasser, Acetamidnitrat zerfällt in der Wärme in Essigsäure, Stickoxydul, Stickoxyd und Kohlenoxyd; verschiedene Amide geben mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.48) bei 100° Stickoxydul und Ammoniumnitrat. Wendet man dagegen wasserfreie Salpetersäure an, so entsteht aus Acetamidnitrat schon bei gewöhnlicher Temperatur die berechnete Menge Stickoxydul

(kein Ammoniumnitrat), aus Harstoffnitrat geht die eine Hälfte des Stickstoffs in Stickoxydul, die andere in Ammoniumnitrat über. Von wasserfreier Salpetersäure wird bei gewöhnlicher Temperatur wasserfreie Oxalsäure angegriffen, dagegen Oxamid langsam in Stickoxydul, Kohlensäure und wahrscheinlich Kohlenoxyd zerlegt. Giesst man die salpetersaure Lösung des Dimethyloxamids in Wasser, so entsteht eine weisse Fällung, welche aus Aether resp. Alkohol umkrystallisirt farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 124° darstellt und als Dinitrodimethyloxamid, $(\text{CO})_2 \cdot (\text{NCH}_3 \cdot \text{NO}_2)_2$, erkannt wurde; es löst sich kaum in Wasser, wird von concentrirter Salzsäure kaum angegriffen, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure enthält nach einiger Zeit Salpetersäure; es sublimirt unter partieller Zersetzung, schnell erhitzt giebt es Cyan, Stickoxyd und Kohlensäure, mit Zinkstaub und Essigsäure liefert es Ammoniak oder Amin und einen Fehling'sche Lösung reducirenden Körper. Wurde die Substanz mit Kalilauge erhitzt, so konnten ammoniakalische Dämpfe nicht wahrgenommen werden, und in der Lösung fand sich Oxal- und Salpeter- (nicht salpetrige) Säure.

Gabriel.

Darstellung des zweibasischen Natriumglycolats von de Forcrand (*Compt. rend.* 96, 1728). Auf Zusatz von Natronlauge zu neutralem, glycolsauren Natrium entsteht, wie Verfasser früher beobachtet hat, beträchtliche Wärmeentwicklung. Er hat jetzt das Dinatriumglycolat auf Zusatz concentrirtester Natronlauge zu etwas übersättigter neutraler Natriumglycolatlösung und Stehenlassen im Vacuum in kleinen, sehr zerfliesslichen Nadeln von der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_2\text{Na}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten und dessen thermische Verhältnisse bestimmt.

Pinner.

Ueber Methylendiäthyläther von L. Pratesi (*Gazz. chim.* XIII, 313). Methylendiäthyläther, $\text{CH}_2(\text{O C}_2\text{H}_5)_2$, wird dargestellt durch Destillation von Trioxymethylen, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, mit einem Ueberschuss von Aethylalkohol bei Gegenwart von etwas concentrirter Schwefelsäure. Das Destillat wird mit Wasser und Chlorcalcium vermischt, das abgeschiedene leichte Oel mit Aetzkali gekocht, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Der Methylendiäthyläther siedet bei $87\text{--}88^{\circ}$, ist in warmem Wasser weniger löslich als in kaltem. Er löst sich in 11 Volumtheilen Wasser von 18° , in 15 Volumtheilen von 30° .

Döbner.

Ueber die Tetrinsäure und deren Homologe von W. Pawlow (*Prot. Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 274). Während Demarçay für die Tetrinsäure die Formel $3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ giebt (*diese Berichte* XVI, 486), führen die vom Verfasser aufgeführten Analysen der Säure selbst und ihres Silbersalzes zu der Formel

$C_3H_5O_3$, für welche ausserdem, sowohl der quantitativ verfolgte Uebergang des Brommethylacetessigsäureesters in die Tetrinsäure,



als auch die Analysen der Salze der Tetrinsäure, die Demarçay selbst ausführte, sprechen. Wenn nun auf diese Weise die Formel des ersten Gliedes der Säurereihe von Demarçay verändert wird, so müssen selbstverständlich auch die Formeln der folgenden Homologen abgeändert werden. In der That ergab auch die Analyse der Heptinsäure die Formel $C_8H_{12}O_3$, anstatt der von Demarçay $C_{21}H_{32}O_8$. Was die Struktur dieser Säuren anbetrifft, so scheinen dieselben acetylierte Säuren der Acrylreihe zu sein. Die sogenannte Tetrinsäure würde also die Acetacrylsäure sein.

Jawein.

Ueber eine neue Säure der Reihe $C_nH_{2n-4}O_6$ von A. Bauer (*Monatsh. für Chem.* 4, 341—344). Vor mehreren Jahren hat Verfasser aus der Monochlorkorksäure mittelst Cyankalium u. s. w. eine Säure $C_9H_{14}O_6$ dargestellt und beschrieben. Versuche, statt der Chlorkorksäure Bromkorksäure als Ausgangsprodukt zu benutzen, hatten deshalb kein günstiges Resultat, weil beim Bromiren erhebliche Mengen von Dibromsubstitutionsprodukten entstehen. Die Säure $C_9H_{14}O_6$ ist leicht in Wasser löslich (bei 14° lösen 100 Theile H_2O 25.48 Theile der Säure) und zersetzt sich beim Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung. Ihr Ammoniumsalz giebt mit Baryumsalzen einen weissen, mit Kupfersalzen einen berggrünen, mit Silbernitrat einen weissen, wenig lichtempfindlichen, mit Cadmiumsulfat einen weissen Niederschlag. Der durch Bleiacetat entstehende Niederschlag hat bei 150° getrocknet die Zusammensetzung $(C_9H_{11}O_6)_2Pb_3$, der durch Eisenchlorid erzeugte $C_9H_{11}O_6Fe$.

Pinner.

Zür Kenntniss der Pimelinsäure von A. Bauer (*Monatsh. f. Chem.* 4, 345—348). Bei der Synthese der Pimelinsäure aus Isoamylon hat Verfasser neben dem schwer löslichen und zur Reinigung der Säure dienenden Calciumsalz ein leichter lösliches Calciumsalz erhalten, aus welchem durch Zersetzen und Ausschütteln mit Aether eine der Pimelinsäure isomere amorphe Säure, $C_7H_{12}O_4$, gewonnen wurde. Ihr Calciumsalz, bei 20° in 22.2 Theilen Wasser löslich, wird erst bei 200° wasserfrei. Charakteristisch für diese Säure ist, dass ihr Ammoniumsalz auch in concentrirter Lösung mit Kupfersulfat keine Fällung giebt. — Versuche zur Darstellung einer Oxypimelinsäure lieferten sehr wenig günstige Resultate.

Pinner.

Ueber die Emetica der Schleimsäure von D. Klein (*Compt. rend.* 96, 1802) ist eine Anzeige, dass die Schleimsäure analog der Weinsäure mit Boraten leicht lösliche Verbindungen bilde.

Pinner.

Zur Chemie des Asparagins von B. Schulze (*Landw. Vers.-Stat.* 29, 233—240). Verfasser hat Untersuchungen darüber angestellt, in welcher Zeit und in welchem Grade das Asparagin unter verschiedenen Verhältnissen in Asparaginsäure und Ammoniak zerlegt wird. Hauptsächlich wurde hierbei das Augenmerk gerichtet auf das Verhalten des Asparagins beim Kochen mit Wasser unter gewöhnlichem und erhöhtem Druck, beim Kochen mit Kalkmilch und Aetz-barytlösung verschiedener Concentration und mit verdünnter Schwefelsäure. Zur Messung des Grades, in welchem eine Zersetzung des Asparagins stattgefunden hatte, benutzte Verfasser die Absorption des gebildeten Ammoniaks, das einestheils im Schlösing'schen Apparate in der Kälte, andernteils in einem Flaschensystem durch Kochen mit Kalk oder Barythydrat ausgetrieben und in vorgelegter titrirter Schwefelsäure aufgefangen wurde.

Beim Kochen des Asparagins mit destillirtem Wasser allein unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich dasselbe nur äusserst langsam; bei Hochdruck geht seine Ueberführung in asparaginsaures Ammonium energischer vor sich; dieselbe ist aber selbst bei 140°C. ($= 3\frac{1}{2}\text{ Atm.}$) eine sehr allmähliche. Die mit Kalk- und Barythydratlösung ausgeführten Versuche lassen zunächst erkennen, dass das Asparagin beim Kochen mit Aetzkalken sehr schnell in Asparaginsäure und Ammoniak sich spaltet und dass die Concentration der Hydratlösung von Einfluss auf den Verlauf des Processes ist. Bezüglich der Wirkung der verdünnten Schwefelsäure in geringem Ueberschuss auf die Umsetzung des Asparagins in Asparaginsäure sei erwähnt, dass 6 g Asparagin beim Kochen mit 1.14 g SO_3 nach 6 Stunden völlig in Asparaginsäure und Ammoniak zerlegt waren.

Proskauer.

Verhalten der Cellulose und Stärke bei Gegenwart von Brom von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* II, 91—92). Bringt man trockenes Brom für sich oder in Chloroform gelöst unter Ausschluss von Feuchtigkeit mit Cellulose in Berührung, so zeigt sich letztere selbst nach 24 Stunden völlig unverändert. Ebenso verhält sich Kartoffelstärke; ist aber Feuchtigkeit vorhanden, so entsteht Bromwasserstoffsäure, welche sich gleichzeitig mit dem Brom mit der Stärke verbindet. Lässt man nämlich trockenen Bromwasserstoff durch eine Lösung von Brom in Chloroform treten, in welcher Cellulose suspendirt ist, so erhält man eine orangefarbene Verbindung, deren Analysen zwar schwankende Werthe für den Brom resp. Bromwasserstoffgehalt ergaben, aber eine einfache Beziehung zwischen diesen beiden Stoffen resp. zwischen Brom und dem wahrscheinlichen Molekulargewicht der Stärke erkennen lassen; letzteres scheint dem von Pfeiffer und Tollens (*diese Berichte* XV, 374) angenommenen zu entsprechen.

Gabriel.

Untersuchung des kaukasischen Erdöls von W. Markownikow und W. Ogloblin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 237 und 307). Eine Uebersicht der bis jetzt bekannten chemischen Arbeiten über das kaukasische Erdöl (Naphta) gebend, gehen Verfasser zu ihren eigenen Versuchen über. Ihre Bestimmungen des Ausdehnungscoefficienten des Balachanschen Erdöls ergaben, bei einem specifischen Gewichte von 0.8900 bei 0° und 0.8631 bei 39.8°, die Zahl 0.000784. Eine Vergleichung der verschiedenen Erdöle überhaupt zeigt, dass der Ausdehnungscoefficient im Allgemeinen desto geringer ist, je grösser das specifische Gewicht des Erdöls ist, und zwar ganz unabhängig von dem Ursprung des Oeles. Bekanntlich unterscheidet sich das kaukasische Erdöl von dem amerikanischen dadurch, dass es bei gleicher Siedetemperatur schwerer ist, wie z. B. folgende Daten zeigen:

		Erdöl von Baku		Amerikanisches	
		v. spec. Gew. bei 16°		v. spec. Gew. bei 16°	
Bis 150°	destilliren über	0.5 pCt.	—	19.7 pCt.	—
von 150—200°	»	» 10.9 »	0.786	8.85 »	0.757
» 200—250°	»	» 12.8 »	0.824	15.23 »	0.788
» 250—320°	»	» 24.7 »	0.861	20.70 »	0.809

Vollkommen durch Kohle entfärbtes, weisses, kaukasisches Erdöl bewirkt bei einer Länge von 200 mm keine Ablenkung im Polarisationsapparate. In Wasser ist das Erdöl nicht absolut unlöslich; selbst löst es Wasser in merklicher Menge und zwar in desto grösserer, je niedriger siedend die Destillate sind. Ueberhaupt sind die Kohlenwasserstoffe des Erdöls sehr hygroskopisch. Beim Lösen des Erdöls in starkem Alkohol bleiben harzige Theile zurück; eine vollkommene Lösung wird nur durch Aether bewirkt. Das Erdöl löst bekanntlich auch Salze und Metalloxyde, jedoch allem Anscheine nach nur in Gegenwart von Sauerstoffverbindungen, denn nach längerem Kochen mit Natrium werden die Erdölestillate durch die Oxyde des Eisens und Kupfers nicht mehr gefärbt. Gasförmige Kohlenwasserstoffe sind in dem Erdöl desto löslicher, je reicher sie an Kohlenstoff sind und je leichter sie verdichtet werden können. 30 ccm z. B. eines aus Kerosin erhaltenen, zwischen 180—200° siedenden Antheiles vom specifischen Gewicht 0.8520 (23°) gaben nach dem Sättigen mit Isobutylen 35.4 ccm vom specifischen Gewicht 0.8215 (17°). Das Wiederausscheiden der letzten Theile des Isobutylens erfolgt nur beim Sieden der Lösungsflüssigkeit. Merkwürdig ist die geringe Diffusionsfähigkeit der verschiedenen Destillate des Erdöls, die sich beim Destilliren schichtenweise über einander lagern. Bei der Destillation von 100 g Astralin (Siedetemperatur 200—360°) konnten z. B. 5 Schichten von

folgenden specifischen Gewichten erhalten werden: 0,8578, 0,8499, 0,8460, 0,8412 und 0,8380. Verbrennungen von Erdöl aus der Quelle Benkendorff's ergaben:

I. C	86.65 pCt.	H	13.35 pCt.
II. C	87.01 »	H	13.22 »
III. C	86.89 »	H	13.18 »

An Schwefel wurden nach der Methode von Sauer 0.064 pCt. aufgefunden. Die Menge der aus dem Erdöl zurückbleibenden Asche beträgt im Mittel 0.09 pCt.; sie enthält hauptsächlich Kalk und Eisenoxyd, ausserdem geringe Mengen von Thonerde, Kupfer und Spuren von Silber. In sehr geringen Mengen enthält das Erdöl auch freie Säuren, die aber zweifelsohne nicht zur Fettreihe gehören. Ausserdem sind in allen Destillaten auch noch Körper mit den Eigenschaften der Phenole aufgefunden worden. Für die Praxis ist der Gehalt von ungefähr 3 pCt. harziger Stoffe wichtig. Was den Sauerstoffgehalt anbelangt, so schliessen Markownikow und Ogloblin aus den Verbrennungen der verschiedenen Fraktionen des Erdöls (die alle im Sauerstoffstrom im offenen Rohre ausgeführt wurden), dass sowohl die niedrig siedenden Antheile, als auch diejenigen, welche zur Bereitung der leichten Schmieröle benutzt werden, nur eine unbedeutende Menge Sauerstoff enthalten (Benzin z. B. 0.76 pCt.). Doch zugleich mit den specifischen Gewichten oder den Siedetemperaturen der Destillate nimmt auch der Sauerstoffgehalt beständig zu. Am meisten Sauerstoff enthalten die Antheile, aus denen das Kerosin gewonnen wird. In einer Fraktion vom Siedepunkte 220—230° z. B. wurden 5.21 pCt. aufgefunden. Eine vollständige Entfernung der sauerstoffhaltigen Verbindungen mittelst Schwefelsäure gelingt, selbst wenn letztere sehr concentrirt ist und im Ueberschusse angewandt wird, nur sehr schwierig. Es ist dazu ein lang andauerndes Schütteln mit der Säure nöthig. Ausser den sauerstoffhaltigen Verbindungen entzieht nämlich die Schwefelsäure dem Erdöle auch einige Kohlenwasserstoffe. Auch metallisches Natrium wirkt auf einige derselben ein, denn werden die verschiedenen Fraktionen des Erdöls nach dem Entfernen allen Sauerstoffs mittelst Natrium wieder längere Zeit hindurch mit Natrium gekocht, so entsteht immer eine gallertartige Masse, dessen Menge in einigen Destillaten ganz bedeutend wird und die allem Anscheine nach zugleich mit der Siedetemperatur zunimmt. Wenn die mit den Fraktionen geschüttelte Schwefelsäure nachher mit einer grossen Menge Wasser verdünnt wird, so scheidet sich immer eine unbedeutende Schicht eines schwarzen Oeles ab, das aromatisch riecht, während in dem Wasser die Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe zurückbleiben. Nach dem Reinigen mit Schwefelsäure bleiben nur Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n} zurück, deren Zusammen-

setzung durch weiteres Behandeln mit Schwefelsäure nicht mehr verändert wird. Die farblosen Erdöldestillate werden bekanntlich mit der Zeit allmählich gelb, was hauptsächlich durch das Vorhandensein der sich leicht an der Luft oxydierenden Sauerstoffverbindungen des Erdöls bedingt wird, aber auch von der Natur einiger ungesättigten, aromatischen Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n-8}$ und $C_n H_{2n-10}$ abhängt.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe des Erdöls. Die Benzinfraktion des Erdöls vom spezifischen Gewicht 0.738 (18°) gab nach 14stündigem Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure keine Sulfosäure und zeigte nicht die charakteristische Indopheninfärbung. Die Fraktion vom spezifischen Gewicht 0.777 (17°) verlor bei der systematischen Behandlung mit 30 pCt. rauchender Schwefelsäure 13 pCt. Aus der darauf von dem unverändert gebliebenen Theile sorgfältig getrennten Säureschicht schieden sich beim Verdünnen mit Wasser Krystalle aus, die sich als Sulfopseudocumolsäure erwiesen. Zur genaueren Charakterisirung wurde diese Säure noch in das entsprechende Chloranhydrid und dann in das Amid verwandelt. Derselben Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wurden auch die weiteren Fraktionen des Erdöls unterworfen. Die Fraktion $156-165^{\circ}$ gab auch Sulfopseudocumolsäure, die durch Destillation mit Kalk in das Cumol übergeführt wurde. Aus der Fraktion $180-190^{\circ}$ wurde ein leicht und ein schwer lösliches Kalksalz von Sulfosäuren dargestellt. Die Kohlenwasserstoffe aus letzteren konnten wieder durch Fraktioniren in vier Destillate zerlegt werden, von denen jedes besonders analysirt wurde. Ungefähr auf dieselbe Weise wurden auch die übrigen erhaltenen Sulfosäuren untersucht, zu deren Darstellung folgende Fraktionen des Erdöls benutzt worden waren: $190-200^{\circ}$, 200 bis 210° und $140-250^{\circ}$. Aus den hierbei erhaltenen Daten schliessen nun Markownikow und Ogloblin, dass die zwischen $120-210^{\circ}$ siedenden Fraktionen des Erdöls von Baku folgende aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten: Pseudocumol, Durool, Isodurool und andere Isomere des Cymols, Diäthyltoluol, Isoamylbenzol und andere von der Formel $C_{11}H_{16}$. In den über 210° siedenden Fraktionen sind schon aromatische Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_n H_{2n-8}$ anzutreffen und in den noch höher siedenden Fraktionen herrschen die weniger Wasserstoff enthaltenden Kohlenwasserstoffe vor. So z. B. sind, ausser dem Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{14}$, in der Fraktion $240-250^{\circ}$ Kohlenwasserstoffe der Reihen $C_n H_{2n-10}$ ($C_{12}H_{14}$ und $C_{11}H_{12}$) und $C_n H_{2n-12}$ ($C_{13}H_{14}$) aufgefunden worden. Doch unter allen zu den isologen Reihen von $C_n H_{2n-8}$ gehörenden Kohlenwasserstoffen sind keine angetroffen worden, die im Stande wären, sich direkt mit den Halogenen zu verbinden, woraus zu schliessen ist, dass dieselben nicht zu den bekannten Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, sondern zu ganz neuen Reihen gehören, deren Glieder mit Halogenen nur Sub-

stitutionsprodukte bilden. »Das hohe specifische Gewicht der Produkte des russischen Erdöls, die bei derselben Temperatur sieden, wie die Produkte des amerikanischen Erdöls, wird also nicht allein durch das höhere specifische Gewicht der entsprechend siedenden Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ bedingt, wie Beilstein und Kurbatow (*diese Berichte* XIII, 1818 und XIV, 1620) und auch Schützenberger und Jonin annehmen, sondern hängt auch wesentlich von dem Vorhandensein einer grösseren Menge von aromatischen Kohlenwasserstoffen, ebenso auch von sauerstoffhaltigen Verbindungen und endlich auch von unbedeutenden Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Fettreihen ab.« Beim Behandeln mit Schwefelsäure werden aus den verschiedenen Erdölprodukten die aromatischen und diejenigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die sich direkt mit der Schwefelsäure vereinigen, entfernt. Die sauerstoffhaltigen Verbindungen werden von der Säure vollkommen zerstört, denn sauerstoffhaltige Sulfoderivate sind nicht aufgefunden worden. Bei der in der Technik üblichen ungenügenden Behandlung mit Schwefelsäure (des Kerosins, der verschiedenen Schmieröle u. s. w.) werden die sauerstoffhaltigen Verbindungen nur theilweise zerstört; ausserdem werden aber auch ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe durch die Säure entfernt. Es ist daher vorauszusehen, dass mit der Zeit zur Reinigung der Erdölprodukte die Schwefelsäure durch andere Reagentien ersetzt werden wird. Dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe schon als solche in dem Erdöl vorhanden sind und nicht beim Einwirken der Schwefelsäure entstehen, folgt aus der Menge der hierbei entweichenden schwefligen Säure, die bedeutend grösser sein müsste, wenn alle entstehenden Sulfosäuren sich aus den hydrogenisirten Kohlenwasserstoffen bilden würden. Dafür spricht ausserdem noch die Abnahme des specifischen Gewichts nach dem Behandeln mit der Säure und der Umstand, dass alle ausgedehnten Kohlenwasserstoffe grösstentheils wieder in denselben Grenzen siedeten, wie die Destillate, aus denen sie erhalten worden waren.

Naphtene. Wie schon bemerkt bleiben nach sorgfältigem Behandeln der Erdöl-Destillate mit rauchender Schwefelsäure, Kochen mit Natrium und, in einigen Fällen erst nach der Destillation mit starker Salpetersäure und neuem Kochen mit Natrium, Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C_n H_{2n}$ zurück. Beilstein und Kurbatow ebenso wie Schützenberger und Jonin halten diese, mit Brom bei Zimmertemperatur sich nicht vereinigenden, Kohlenwasserstoffe für identisch mit den hydrogenisirten, aromatischen Kohlenwasserstoffen. Markownikow und Ogloblin nun erklären diese Annahme für irrig und geben diesen, ihrer Ansicht nach ganz neuen, Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n}$ den Namen »Naphtene«. Als Beweis

der Richtigkeit ihrer Ansicht führen sie die genaue Untersuchung zweier Naphtene: des Octonaphtens und des Nononaphtens an. Sie behandelten nämlich 20 ccm des Octonaphtens oder des nach wiederholtem Fraktioniren zwischen 116—120° siedenden Antheiles mit 400 ccm eines Gemisches von 1 Theil Salpetersäure (1.5) und 2 Theile Schwefelsäure. In der Kälte war während zweier Tage keine Reaction zu bemerken; beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler verschwand aber die Kohlenwasserstoffschicht erst nach 10 Tagen. Als darauf mit Wasser verdünnt wurde, so entstand ein unbedeutender Niederschlag, aus dem 0.1822 g des ungereinigten Trinitroisoxylols erhalten wurden. In dem angewandten Octonaphten konnten also nur ungefähr 0.5 pCt. Hexahydroisoxylol vorhanden gewesen sein. Aus einer solchen unbedeutenden Ausbeute des Nitrokörpers lässt sich nun wohl nicht folgern, dass die Hauptmasse des Kohlenwasserstoffes C_8H_{16} das hexahydrogenisirte Xylol bildet. Dagegen erklärt sich die Bildung des Trinitroisoxylols viel einfacher durch das Vorhandensein von Isoxylol, dessen letzte Spuren sich selbst durch einen grossen Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure nur schwer aus dem Octonaphten entfernen lassen. Ebenso wie das Octonaphten wurde auch das Nononaphten C_9H_{18} oder das zwischen 135—140° übergehende Destillat mit dem Salpeter-Schwefelsäuregemisch behandelt, wobei aus 20 ccm in einem Falle 0.0722 g in einem anderen 0.1034 g des ungereinigten Trinitromesitylens erhalten wurden. Diese Ausbeute entspricht ungefähr 0.3 pCt. Hexahydromesitylen in dem Nononaphten und erklärt sich gleichfalls durch eine geringe Beimengung von Mesitylen. Das reine Nononaphten siedet bei 135—136° und besitzt ein specifisches Gewicht von 0.7808 bei 0°. Ausser den soeben beschriebenen, isolirten Markownikow und Ogloblin aus den höher siedenden Antheilen noch folgende Naphtene, aus denen, abgesehen von den Analysen, Dampfdichtebestimmungen und dergleichen, noch die entsprechenden Chloride, aus diesen letzteren wieder die Kohlenwasserstoffe u. s. w. dargestellt werden.

Naphtene	Siedetemperatur	Specifisches Gewicht
Dekanaphten $C_{10}H_{20}$	160 — 162°	0.795 (0°)
Endekapanaphten $C_{11}H_{22}$	180 — 185°	0.8119 (0°)
Dodekanaphten $C_{12}H_{24}$	196.5—197°	0.8055 (14°)
Tetradekapanaphten $C_{14}H_{28}$	240 — 241°	0.8390 (0°)
Pentadekapanaphten $C_{15}H_{30}$	246 — 248°	0.8294 (17°)

Alle vollkommen gereinigten Naphtene sind farblose, an der Luft sich nicht verändernde Flüssigkeiten, die den schwachen Geruch des Erdöls besitzen. Von Chloriden sind z. B. aus dem Dekanaphten ein zwischen 200—205° ohne Zersetzung übergehendes $C_{10}H_{19}Cl$ und noch ein anderes Chlorid erhalten worden. Das Endekapanaphten wurde

vor dem Chloriren erst in mehrere Fraktionen getheilt. Aus der bei 177 — 181° siedenden Fraktion z. B. entstanden mehrere isomere Chloride, $C_{11}H_{21}Cl$, aus denen Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n-2} erhalten wurden. Was die optischen Eigenschaften der Naphtene anbetrifft, so sind dieselben auf Veranlassung von Markownikow und Ogloblin von Hrn. Kanownikow in Kasan untersucht worden, der die erhaltenen Resultate in einer ausführlichen Tabelle zusammengestellt hat. Die Oxydation der verschiedenen Naphtene sowohl mittelst Chromsäure, als auch mittelst Chamäleon in saurer und neutraler Lösung führte zu keinen Produkten, aus denen man einen Schluss auf die Struktur der Naphtene hätte ziehen können. Trotzdem wurden einige Beobachtungen gemacht, die weiterhin als Richtschnur werden gelten können. So z. B. weist die Entstehung von sehr hochsiedenden Kohlenwasserstoffen aus $C_{11}H_{22}$ darauf hin, dass die Naphtene sich bei der Oxydation verdichten können, in dem sie einen Theil ihres Wasserstoffes verlieren.

Erdöl- (oder Naphta-) säuren. Dieselben wurden hauptsächlich aus dem Destillate vom specifischen Gewichte 0.870, dem sogenannten Solaröl, mittelst 5 pCt. Natronlauge ausgezogen. Aus der eingeengten Lauge scheidet Schwefelsäure ein saures Oel aus, das ausser den Säuren noch phenolartige Verbindungen enthält. Weiter untersucht wurden nur die Säuren, die zwischen 250 — 300° überdestillirten, indem zuerst die entsprechenden Methylester dargestellt wurden. Allem Anscheine nach gelang es zwei homologe Säuren zu gewinnen: die Undekanaphten-, $C_{10}H_{19} \cdot CO_2H$ und die Dodekanaphtensäure, $C_{11}H_{21} \cdot CO_2H$, von denen letztere identisch ist mit der Petroleumsäure von Hell und Meidinger (*diese Berichte* VII, 1216). Die Naphtensäuren sind farblose, in Wasser unlösliche Oele, die wohl kohlen saure Salze der alkalischen Erden lösen, die aber selbst durch einen Ueberschuss von Kohlensäure wieder ausgeschieden werden.

Das Endresultat ihrer Untersuchungen fassen Markownikow und Ogloblin folgendermassen zusammen: »Das kaukasische Erdöl (Naphta, Rohpetroleum) der Halbinsel von Apseheron besteht seiner Hauptmasse nach (wenigstens an 80 pCt.) aus Naphtenen. Die höher siedenden Theile können auch die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} (die Naphtylene) und C_nH_{2n-4} enthalten. Dann folgen als wichtigster Bestandtheil der Menge nach, aromatische Kohlenwasserstoffe (ungefähr 10 pCt.), die theilweise bekannten, theilweise aber auch neuen Reihen angehören. Einen wesentlichen Theil bilden die sauerstoffhaltigen Produkte, hauptsächlich neutralen, theilweise jedoch auch sauren Charakters. In unbedeutender Menge kommen Phenole und ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe vor. Um das Vorkommen

der gesättigten Kohlenwasserstoffe im Erdöl ganz abzusprechen, liegen keine genügenden Gründe vor. Der Unterschied in der Zusammensetzung der höheren Glieder der Reihen, $C_n H_{2n}$ und $C_n H_{2n+2}$, ist so gering, dass er in die Grenzen der Versuchsfehler fällt. Die Ansicht, dass die Hauptkohlenwasserstoffe des Erdöls mit den hydrogenisirten aromatischen Kohlenwasserstoffen identisch sind, muss jedenfalls verlassen werden. Die Naphtene bilden eine vollkommen selbstständige und dabei sehr zahlreiche Gruppe von Kohlenwasserstoffen, die ihrem chemischen Verhalten nach stark an die gesättigten Kohlenwasserstoffe erinnern. Aus den Naphtenen können eine Menge neuer Derivate erhalten werden, die in vielen Hinsichten den Derivaten der Fettreihe analog sind und die trotzdem sich bis zu einem gewissen Grade den aromatischen Kohlenwasserstoffen nähern. Endlich bemerken Markownikow und Ogloblin, dass die Naphtene durchaus nicht eine Eigenthümlichkeit ausschliesslich des kaukasischen Erdöls bilden, da dieselben sich ihrer Ansicht nach auch in den anderen Erdölen (z. B. dem von Hannover) vorfinden und allem Anscheine nach auch künstlich erhalten werden können.

Jawein.

Ueber die chemische Natur des Phlorols von V. Oliveri (*Gazz. chim.* VIII, 263). Das durch Destillation einer Mischung von phloretinsaurem Baryum mit Aetzkalk und Glaspulver dargestellte Phlorol, $C_7 H_5 C_6 H_4 OH$, siedet bei $210 - 212^\circ$ (uncorr.). Sein Methyläther, $C_7 H_5 C_6 H_4 \cdot OCH_3$, wird durch Erwärmen des Phlorols mit Jodmethyl und Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung erhalten; er ist ein schweres, lichtbrechendes Oel vom Siedepunkt 185° . Phlorolcarbonsäure, $OHC_6 H_3 \cdot C_2 H_5 \cdot COOH$, entsteht durch mehrtägige Einwirkung von Kohlensäure auf Phlorol und Natrium. Sie bildet kleine, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 112° . Beim Schmelzen des Phlorols mit der fünffachen Menge Aetzkali wurde Salicylsäure und kleine Mengen von Metaoxybenzoesäure erhalten. Phloretinsaures Natrium auf 285 bis 290° erhitzt, lieferte Phepol neben anderen nicht näher untersuchten Produkten. Verfasser hält das Phlorol für Orthoäthylphenol und für identisch mit dem von Guida und Plohn aus Nitroäthylbenzol und von Beilstein und Kuhlberg aus Aethylbenzolsulfosäure dargestellten Aethylphenol.

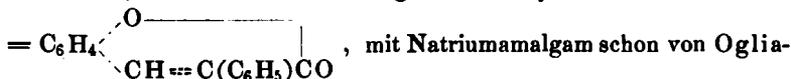
Döbner.

Ueber ein Oxybromtoluchinon von G. Spica und O. Magnanimi (*Gazz. chim.* XIII, 312). Das von Canzoneri und Spica (*diese Berichte* XVI, 793) dargestellte Tribromtoluchinon liefert bei Behandlung mit einer fünfprocentigen Lösung von Kaliumcarbonat ein in röthlichen Nadeln vom Schmelzpunkt $196 - 197^\circ$ krystallisirendes Oxybibromtoluchinon, $OHC_7 H_3 Br_2 O_2$.

Döbner.

Versuch zur Synthese der Phloretinsäure aus Anisylmethylketon, vorläufige Mittheilung von V. Olivieri (*Gazz. chim.* XIII, 275). Anisylmethylketon, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ wird nach den Angaben des Verfassers erhalten durch Behandlung der Natriumverbindung des Anisaldehyds mit Jodmethyl und bildet ein lichtbrechendes Oel vom Siedepunkt $220-222^\circ$. Vermittelst des Cyanhydrins dieses Ketons gedenkt Verfasser zur Phloretinsäure zu gelangen. Döbner.

Synthese der Phenylmelilotsäure von S. Sardo (*Gazz. chim.* XIII, 273). Die bei Behandlung des Phenylcumarins, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$



beobachtete Säure hat die Zusammensetzung einer Phenylmelilotsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Dieselbe schmilzt bei 120° , ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich, sie löst sich auch in Alkohol, Aether, Benzol und krystallisirt in kleinen Prismen. Ihr Silbersalz, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Ag}$, ist in Wasser schwer löslich. Döbner.

Ueber das Pyrocoll von Ciamician und Silber (*Gazz. chim.* XIII, 320). Das von Ciamician und Danesi (*diese Berichte* XV, 1082) durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Pyrocoll erhaltene Chlorid, $\text{C}_3\text{Cl}_7\text{NO}$, wird beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 130° zerlegt in Ammoniak, Kohlensäure, Salzsäure und α -Bichloracrylsäure, $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}_2$, entsprechend der Gleichung:



Die Säure krystallisirt in kleinen, in Wasser leicht löslichen Prismen vom Schmelzpunkt $85-86^\circ$. Ihr Barytsalz, $(\text{C}_3\text{HCl}_2\text{O}_2)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in kleinen Schuppen, ihr Silbersalz, $\text{C}_3\text{HCl}_2\text{OAg}_2$, in feinen Nadeln. Die Säure ist identisch mit der von Bennett und Hill (*diese Berichte* XII, 655) beschriebenen α -Bichloracrylsäure. Döbner.

Ueber eine neue Verbindung des Chinins mit Chloral von G. Mazzara (*Gazz. chim.* XIII, 269). Chinin, in einem Gemisch von Chloroform und wasserfreiem Aether gelöst, geht mit der äquivalenten Menge Chloral eine krystallinische Verbindung von der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{21}\text{CCl}_3\text{CHO}$ ein. Dieselbe bildet ein weisse, aus kleinen Blättchen bestehende Masse, schmilzt bei 149° unter Schwärzung, ist unlöslich in Aether, löslich in heissem Alkohol. In angesäuertem Wasser löst sich die Substanz mit der den Chininlösungen eigenen Fluorescenz auf. Auch mit Phenolen, so mit Parakresol und Thymol geht Chloral additionelle, krystallisirte Verbindungen ein. Döbner.

Ueber die Alkaloide von Buxus sempervirens von G. A. Bargaia (*Gazz. chim.* XIII, 249). Döbner.

Ueber eine bei der Oxydation des Strychnins entstehende Säure von Henriot (*Compt. rend.* 96, 1671). Verfasser hat vor Kurzem mitgetheilt, dass er bei der Oxydation des Strychnins eine stickstoffhaltige Säure erhalten habe. Die Oxydation wird mittelst Kaliumpermanganat in der Kälte ausgeführt und so lange zum Strychninsalz die Permanganatlösung hinzugefügt, bis die Flüssigkeit nach 10 Minuten noch roth ist. Das Filtrat wird entweder zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, oder man setzt zum Filtrat direkt Kupfersulfat, das man trocknet und unter Alkohol mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die freie Säure wird dann zur Reinigung in das Ammoniaksalz verwandelt. Die Säure hat die Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NO_3 \cdot H_2O$, ist amorph, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und in Aether und wird bei 100° wasserfrei. Ihr Ammoniaksalz giebt mit Blei-, Kupfer- und Silbersalzen Niederschläge. Das Silbersalz, $C_{11}H_{10}NO_3Ag + H_2O$, ist amorph und sehr lichtbeständig.

Pinner.

Ueber krystallinische Nebenpigmente des Chlorophylls von J. Borodin (*Bull. Acad. Petersburg* 28, 328—350). Verfasser stellt die Hauptresultate seiner Arbeit folgendermaassen zusammen. Das Reinchlorophyll wird in den grünen Pflanzentheilen von mehreren leicht krystallisirenden Nebenpigmenten begleitet. Alle diese Nebenpigmente werden von Schwefelsäure gebläut und können in 2 Gruppen getheilt werden, je nachdem sie in Benzin oder in Alkohol leicht löslich sind. Die in Alkohol löslicheren werden auch von Schwefelsäure und Eisessig leichter angegriffen. In die erste Gruppe gehört Bougarel's Erythrophyll (*diese Berichte* X, 1173), welches ein durchaus constanter Begleiter des Chlorophylls zu sein scheint. Vielleicht kann noch ein zweiter Stoff derselben Gruppe unterschieden werden. Die zweite Gruppe bildet das sogenannte Xanthophyll. Letzteres scheint in vielen Fällen ein Gemenge zweier verschiedenen krystallisirender Körper zu sein.

Gabriel.

Physiologische Chemie.

Neues Verfahren der Harnstoffbestimmung von L. Hugou-nenq (*Monit. scient.* XIII, 590). Fünf Cubikcentimeter durch ungewaschene Thierkohle filtrirten Harns werden mit 15—20 ccm Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 190° erhitzt und die Menge des dabei gebildeten Ammoniaks mit einer Schwefelsäure bestimmt, die 40 g Schwefelsäureanhydrid im Liter enthält. Die verbrauchten Cubikcentimeter Schwefelsäure, mit 6 multiplicirt, geben an, wieviel Gramm Harnstoff im Liter enthalten sind. Nach den Beleganalysen erhält

man etwas höhere Zahlen, als bei der Bestimmung mittelst Brom-
lauge. Eiweißhaltige Harne sind vorher aufzukochen; für Harne,
die Zucker oder erhebliche Quantitäten Magnesia enthalten, eignet
sich diese Bestimmung nicht. Schotten.

Ueber den Werth der Weizenkleie für die Ernährung des Menschen von M. Rubner (*Zeitschr. f. Biologie* XIX, 45—100). Dass die Kleie für Menschen zum Theil verdaulich ist, hat der Verfasser durch Analysen von Harn und Koth nach Ernährung mit verschiedenen Brotsorten ermittelt. Auch schädigt sie, in dem Verhältniss aufgenommen wie sie sich im Korne findet, den Körper so wenig, als manche allgemein verzehrte Brotsorte. Vom ökonomischen Standpunkte aus ist es aber unzweckmässig, die Kleie zu Gunsten der menschlichen Nahrung dem Viehfutter zu entziehen, da dieselbe im Organismus unserer Hausthiere eine ungleich vollständigere Verwerthung findet. Von diesem Gesichtspunkte aus sind also die Bestrebungen der »Bread Reform League« in London, an Stelle des gebräuchlichen Brotes solches von Mehl aus ganzem Korn herzustellen, nicht zu billigen. Schotten.

Einige Versuche über die Zeit welche erforderlich ist Fleisch und Milch in ihren verschiedenen Zubereitungen zu verdauen von E. Jessen (*Zeitschr. f. Biologie* XIX, 129—154). Nach 24stündiger Wirkung von künstlichem Magensaft auf sehnensfreies, geschabtes Rindfleisch blieben von je 25 g im Mittel ungelöst:

	bei 105—110° C. getrocknet	Relative Zahlen
von rohem Fleisch	5.67 g	100
» halb gar gekochtem	9.49 »	167
» » » gebratenem	9.76 »	172
» ganz gar gekochtem	17.95 »	317
» » » gebratenem	17.07 »	302.

Die Versuche, in denen je 2 g Fleisch, in ein Tüllsäckchen genäht, einem Hunde durch eine Fistel in den Magen gebracht wurden, während die Verdauung gleichzeitig durch Fütterung mit Milch angeregt wurde, ergaben ebenfalls, dass rohes Fleisch schneller verdaut wird, als gekochtes und gebratenes. Die Zeit der Verdauung für rohes Rindfleisch betrug 5.3—5.5 Stunden. Wird dieser Werth gleich 100 gesetzt, so ergibt sich für

halb gar gekochtes Rindfleisch	122 pCt.
ganz » » »	104 »
halb gar gebratenes »	133 »
ganz » » »	135 »
rohes Kalbfleisch	126 »
» Schweinefleisch	119 »
» Froschfleisch	84 »

Die Versuche am Menschen wurden in folgender Weise angestellt: Die Versuchsperson nahm in den leeren oder leergepumpten Magen je 100 g rohes oder gekochtes Fleisch mit 300 Ccm Wasser. Für beendet galt der Versuch, wenn aus dem Magen mit der Pumpe keine mikroskopisch nachweisbaren Muskelfasern mehr herausgeholt werden konnten.

Diese Zeit betrug für

rohes geschabtes Rindfleisch	2 Stunden
halb gar gekochtes geschabtes Rindfleisch	2 $\frac{1}{2}$ >
ganz gar > > >	3 >
halb gar gebratenes > > >	3 >
ganz gar > > >	4 >
rohes Hammelfleisch	2 >
> Kalbfleisch	2 $\frac{1}{2}$ >
> Schweinefleisch	3 >

In derselben Weise mit Milch angestellte Versuche, in welchen der Stickstoffgehalt der Milch gleich dem von 100 g Rindfleisch gemacht wurde, ergaben, dass zur Verdauung von

602 ccm roher Kuhmilch	3 $\frac{1}{2}$ Stunden
602 > gekochter Kuhmilch	4 >
602 > saurer Kuhmilch	3 >
675 > abgerahmter Kuhmilch	3 $\frac{1}{2}$ >
656 > roher Ziegenmilch	3 $\frac{1}{2}$ >

erforderlich waren.

Schotten.

Ueber Besonderheiten der Guaninablagerung bei Fischen von A. Ewald und C. Fr. W. Krukenberg (*Zeitschr. f. Biologie* XIX, 154—158). Guanin fand sich bei allen von den Verfassern untersuchten Fischarten in der äusseren Haut, den Schuppentaschen, dem subcutanen Bindegewebe, den Muskelfascien, in der Schwimmblase, der Gallenblase und dem Peritoneum. Guanin wurde ferner in der Haut einer Schildkröte und verschiedener anderer Reptilien gefunden, ferner in der Niere der Weinbergschnecke bald neben Harnsäure, bald ohne diese. Einige Nieren enthielten auch nur Harnsäure ohne Guanin.

Schotten.

Beiträge zur Kenntniss der Indigo bildenden Substanzen im Harn und des künstlichen Diabetes mellitus von Georg Hөppe-Seyler (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VII, 403—426). Dem in *diesen Berichten* XVI, 577 Mitgetheilten ist nachzutragen, dass sich nach Fütterung von Kaninchen mit Nitrophenylpropionsäure aus dem Harn reines indoxylschwefelsaures Kali darstellen lässt. Dies geschieht in folgender Weise: Der frische, zum Syrup verdampfte Harn wird mit 96 procentigem Alkohol versetzt, die filtrirte Lösung mit dem gleichen

Volum Aether. Nach 24stündigem Stehen wird aus der klar abgossenen Flüssigkeit der Harnstoff durch alkoholische Oxalsäurelösung gefällt, das Filtrat mit kohlenurem Kali schwach alkalisch gemacht, wieder filtrirt und eingedampft. Der syrupdicke Rückstand wird mit kaltem absoluten Alkohol extrahirt und der nach längerem Stehen ausfallende Niederschlag aus heissem 96procentigen Alkohol umkrystallisirt. Das indoxylschwefelsaure Kali scheidet sich so in glänzenden Blättchen aus. Aus den Mutterlaugen wird eine weitere Quantität durch fraktionirte Fällung mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnen. Ein Gemisch von indoxylschwefelsaurem und chinäthonsaurem Kali (vergl. Kossel, *diese Berichte* XVI, 806) liefert mit Chlorbaryumlösung ein in Wasser schwer lösliches, krystallisirtes, jene beiden Säuren enthaltendes Baryumsalz. Dass der Harn der Kaninchen nach Eingabe der Nitrophenylpropionsäure neben Indoxylschwefelsäure wahrscheinlich auch Indoxylglycuronsäure enthält, ist bereits in der vorläufigen Mittheilung (a. a. O.) erwähnt. Diese Säure ist aber an der Luft so zersetzlich, dass ihre Reindarstellung nicht gelang. — Hunde, die bei normaler Nahrung schon nach Eingabe von 1 g Nitrosäure Zucker und Eiweiss im Harn ausscheiden und bald zu Grunde gehen, werden wenig widerstandsfähiger, wenn der Harn durch gleichzeitige Verabreichung von essigsäurem Natron alkalisch gemacht wird. Kaninchen, die bei normalem Futter 2 g Nitrosäure pro Tag längere Zeit vertragen, werden im Hunger oder bei Milchfütterung, wodurch der Harn sauer wird, viel empfindlicher. Sie zeigen bald Lähmungserscheinungen, aber niemals Glycosurie und Albuminurie wie die Hunde.

Schotten.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der chemischen Reaktionen und das Leitungsvermögen der Nerven von E. Mulder (*Rec. trav. chim. Bays-Bas* II, 93). Verfasser erinnert an die früher ausgesprochene Hypothese, nach welcher das Leitungsvermögen der Nerven möglicherweise der Fortpflanzung irgend einer chemischen Reaktion zugeschrieben werden kann. (Vergl. Scheikundige aantekeningen door E. Mulder T. I, Livr. 2, 80 (1865); Livr. 3, 126 (1866).

Gabriel.

Analytische Chemie

Bestimmung der Kohlensäure der Luft an den Beobachtungsstationen des Venusdurchgangs von A. Müntz und E. Aubin (*Compt. rend.* 96, 1793). Auf Anregung von Dumas wurde bei den verschiedenen Commissionen, welche die französische Regierung zur

Beobachtung des Venusdurchgangs ausgesandt hatte, auch eine Reihe von Versuchen angestellt, um den Gehalt der Luft an Kohlensäure in den entferntesten Gegenden der Erdoberfläche bestimmen zu können und so nicht nur einen Gesamtmittelwerth dieses Gehalts für die Jetztzeit zu gewinnen, sondern auch eine Grundlage zu besitzen, um durch spätere Versuche zu erfahren, ob eine Aenderung im Kohlensäuregehalt im Laufe der Zeiten statthat oder nicht. Es wurde deshalb auf den Stationen ein gemessenes Luftquantum in besonders construirten Apparaten durch eine mit kaligetränktem Bimstein gefüllte Röhre gesogen, die Versuche möglichst oft bei Tag und bei Nacht wiederholt und von den Verfassern die Menge der Kohlensäure in den gesammten Röhren bestimmt. Dabei stellte sich heraus, dass auch hier der Kohlensäuregehalt in der Nacht durchschnittlich höher ist, als am Tage, im Allgemeinen aber derselbe ist, wie in Europa. Auf der Südhälfte der Erde scheint jedoch der Gehalt der Kohlensäure etwas geringer zu sein. So zeigte sich dem Gewicht nach die Menge Kohlensäure in 10000 Theilen Luft im Mittel

A. Nördliche Hemisphäre: Haïti — 2.78, Florida — 2.92, Martinique — 2.80, Mexico — 2.73;

B. Südliche Hemisphäre: Santa-Cruz (Pantagonien) — 2.66, Chubut (Patagonien) — 2.95, Chili — 2.69.

Das Mittel aller Beobachtungen auf der nördlichen Hemisphäre ist = 2.82, auf der südlichen = 2.71, das Mittel aller Bestimmungen = 2.78, das Mittel aller Bestimmungen der während der Nacht gesammelten Luft = 2.82.

Plüner.

Bestimmung von Chlor in Flüssigkeiten, welche gelöste (oder auch suspendirte) organische Substanz und etwa auch Schwefelverbindungen enthalten von F. Muck (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 222). Die Flüssigkeit wird ganz oder nahezu zur Trockne verdampft, der Rückstand mit chlorfreier Natronlauge in genügender Menge befeuchtet und unter Erwärmen so lange Permanganatlösung zugesetzt, bis die Grünfärbung eine bleibende ist. Sodann wird so lange, bis die grüne Färbung verschwunden ist, Alkohol zugesetzt, und im Filtrat das Chlor mittelst Silbernitrat bestimmt. WIII.

Trennung der Thorerde von den Erden der Ceriumgruppe von Lawrence Smith (*Americ. Chem. Journ.* 5, 73—80). Verf. fällt die gemischten Erden mit Aetznatron, bringt zu dem gelatinösen Niederschlag das vier- bis fünffache Gewicht Aetznatron in concentrirtester Lösung und leitet längere Zeit Chlor durch. Die beigemengten Erden (mit Ausnahme des Ceroxydes) gehen in Lösung und Thorerde bleibt zurück. Zur vollständigen Trennung muss die Operation mehrmals wiederholt werden. — Eine bequemere aber nur qualitative Abscheidung

der Thorerde wird erreicht, wenn man die durch Kaliumsulfat gefällten Erden in Nitrate überführt, mit etwa der sechzigfachen Menge Wasser (auf das Gewicht der Oxyde berechnet) zum Kochen bringt, mit Ammoniak neutralisirt und aus der kochenden Lösung etwa ein Sechstel der Oxyde durch Ammoniak von bekannter Stärke ausfällt. Der Niederschlag, welcher alle Thorerde enthält, wird gewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure gelöst. Das durch Eindampfen vom Säureüberschusse befreite Sulfat wird in Wasser gelöst und scheidet beim Kochen und Eindampfen ziemlich reines Thoriumsulfat ab.

Schertel.

Quantitative Bestimmung des Didymoxydes von Lawrence Smith (*Americ. Chem. Journ.* 5, 81). Der Verfasser führt sie dadurch aus, dass er die zu untersuchende Didymlösung vor dem Spektroskope mit Didymlösungen bekannter Concentration vergleicht.

Schertel.

Die Trennung des Galliums vom Iridium beschreibt Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 96, 1696) in Fortsetzung seiner zahlreichen Abhandlungen über die Abscheidung des Galliums in ausführlicher Weise. Man kann mit gelbem Blutlaugensalz oder mit Kupferoxydhydrat oder mit metallischem Kupfer das Gallium zuerst fällen oder nach der kürzlich vom Verf. aufgefundenen Methode das Iridium durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat u. s. w. abscheiden.

Pinner.

Ueber die Verbreitung des Vanadiums im Mineral- und Pflanzenreich von L. Ricciardi (*Gazz. Min.* XIII, 259). Der Gehalt an Vanadium in den Laven des Vesuv und Aetna, sowie in einigen Basalten wurden vom Verfasser bestimmt.

Döbner.

Verfahren zur Analyse des Samarskit und der übrigen Niobate von Erden mittels Fluorwasserstoffsäure; Auflösung des Columbites und Tantalites durch Fluorwasserstoff von Lawrence Smith (*Americ. Chem. Journ.* 5, 44—51). 5 g feingepulvertes bei 150° getrocknetes Mineral werden in einer Platinschale mit etwas Wasser und 8—10 ccm concentrirtester Flusssäure — aus rauchender Säure abdestillirt — versetzt; die anfangs heftige Reaktion vollendet sich unter Entbindung beträchtlicher Wärmemengen in etwa 10 Minuten. Nachdem der grössere Teil der Flüssigkeit auf dem Wasserbade entfernt, bleiben als Reaktionsprodukte eine klare farblose Lösung der Metallsäuren und des Eisen- und Manganoxydes und ein schwerer grüner Niederschlag, welcher die Erden und Uranoxyd enthält. Nach Zugabe von etwas Wasser filtrirt man durch einen Silber- oder Guttaperchatrichter wäscht den Rückstand mit Wasser und einigen Tropfen Flusssäure und bringt das Filtrat nahe zur Trockniss. Nun zersetzt man mit einem Ueberschuss reiner concentrirter Schwefelsäure (1 ccm etwa für jedes Gramm der Metallsäuren), raucht

über der Flamme fast gänzlich ab, bringt den Rückstand mit etwa einem halben Liter Wasser, welchem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind in eine Flasche und scheidet Niobsäure und Tantalssäure in Begleitung von etwas Wolframsäure und Zinnsäure durch mehrstündiges Kochen ab; Eisen und Mangan bleiben gelöst. Die Bestandteile des Niederschlages werden, nachdem er geglüht und gewogen, nach den Methoden Rose's und Marignac's getrennt. — Die unlöslichen Fluoride der Erden und des Uran werden gleichfalls mit Schwefelsäure zersetzt, nach Entfernung des Ueberschusses derselben die Sulfate unter erwärmen in wenig Wasser gelöst, (kleine Mengen unlöslicher Substanz werden mit den Metallsäuren vereinigt) die grüne Lösung mit etwas Salpetersäure erhitzt, auf 250 ccm verdünnt, mit Ammoniak nahezu neutralisirt und durch allmöglichen Zusatz von Oxalsäure oder Ammoniumoxalat die Erden gefällt; in Lösung sind Uran und Spuren von Eisen. — Columbium und Tantalit zersetzen sich schwieriger als die anderen Niobate. Dieselben müssen ausserordentlich feinzzerrieben werden, was durch wiederholtes befeuchten mit 95 pCt. Alkohol und trockenreiben geschieht und die Zersetzung mit rauchender Flusssäure ist durch erwärmen auf etwa 90° zu unterstützen. Zinnsäure bleibt ungelöst. Nachdem nahe zur Trockniss abgedampft, wird das beim Samarskit beschriebene Verfahren eingehalten. — Der amerikanische Samarskit enthält kein Cerium, welches im russischen enthalten ist.

Schertel.

Ueber Vanadinschwefelsäure, ein neues Reagens für Alkaloide von K. F. Mandelin (*Pharm. Ztschr. f. Russl.* 1883, 345—357). Mit einer Lösung von Ammoniumvanadat in 200 Theilen Schwefelsäuremonohydrat geben die nachstehenden Basen die folgenden Reaktionen, welche von den mit reiner Schwefelsäure oder mit dem Fröhde'schen Reagens erhältlichen abweichen: Aspidospermin: hellpurpur, dann gelbroth, allmählig purpurroth; Berberin: dunkelbraun; Colchicin und Colchicein: blaugrün, dann grün, bald braun; Cryptopin: gleichzeitig violett, grün und blau, dann dunkelviolet, später blau; Hydrastin: vorübergehend carminroth; Narcein: braun, dann violett, später rothorange; Narcotin: zinnoberroth, rothbraun, dann carminroth; Nupharin: rothbraun, dann violett, später blaugrün bis grün; Solanin: gelborange, dann braun, später kirschroth, nach einigen Stunden violett; Solanidin dem Solanin sehr ähnlich, nur zeigt dies nach 24 Stunden ein Grünlichbraun, jenes ein Blaugrün; Strychnin: violettblau, dann blauviolett, violett bis zinnoberroth. Dagegen verhalten sich die Basen Codein, Delphinoidin, Delphisin, Morphinum, Oxycanthin und Quebrachin ähnlich gegen Vanadinschwefelsäure, wie gegen Fröhde'sches Reagens.

Die Einzelheiten der betr. Reaktionen sind im Original sehr ausführlich besprochen.

Gabriel.

Ueber die Chininreaktion mit Ferrocyankalium von Vogel (*Sitzber. Münch. Acad.* 1883, 69—75). Die vom Verf. bereits früher (*Jahresber. f. Chem.* 1850, 651) angegebene Reaktion wird um sichere Resultate zu erhalten, in der Weise ausgeführt, dass man die kalt bereitete Lösung von Chininsulfat mit dem etwa gleichen Volumen Chlorwassers vermischt und dann eine Ferrocyankaliumlösung hinzusetzt, welche siedend gesättigt, darnach abgekühlt und mit concentrirter Ammoniumcarbonatlösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt ist: es entsteht sogleich die rothe Färbung, welche sich einige Zeit unverändert erhält, endlich aber gewöhnlich ins Hellgrüne übergeht. Da der Erfolg der Reaktion davon beeinflusst erscheint, ob das Chlorwasser frisch oder schon länger bereitet, benutzt Verfasser das bequemer frisch zu bereitende Bromwasser, wodurch überdies die Empfindlichkeit bis auf $\frac{1}{15000}$ gesteigert wird. — Da ferner durch überschüssiges Ammoniumcarbonat die Röthung mitunter wieder verschwindet, so wendet man vortheilhaft statt dessen Dinatriumphosphat — oder Borax an. — Eine mit Bromwasser- und Ferrocyankalium versetzte Chininsulfatlösung lässt durch eintretende Röthung die schwache Alkalinität gewisser Stoffe z. B. des Marmors oder des Glaspulvers erkennen. Bei Nachweis des Chinins in Rinden ist zu bedenken, dass selbige Tannin enthalten, welches mit Alkalien mannigfaltige Farbennüancen liefert.

Gabriel.

Eine volumetrische Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes in den Sulfocarbonaten beschreibt E. Falières (*Compt. rend.* 96, 1799). Die Lösung des Sulfocarbonats wird mit Benzin überschichtet, mit Natriumbisulfid zersetzt und die Volumenzunahme des Benzins gemessen. Auf die Einzelheiten der Analyse kann hier nicht eingegangen werden.

Pinner.

Ueber die Bestandtheile der Bohnen von Sojahispida von E. Meissl und F. Böcker (*Monatsh. für Chem.* 4, 349—368). Die aus Japan eingeführten und neuerdings bei uns cultivirten Sojabohnen enthalten nach den eingehenden Untersuchungen des Verf. keine Kleberproteinstoffe, sehr geringe Mengen von Amidokörpern, ein mit verdünnter Kalilauge und mit 10 pCt. Kochsalzlösung ausziehbares Casein, welches dem Legumin entspricht und im aschefreien Zustand aus 51.24 pCt. Kohlenstoff, 6.99 pCt. Wasserstoff, 16.38 pCt. Stickstoff, 0.47 pCt. Schwefel und 24.92 pCt. Sauerstoff besteht; ferner in geringer Menge ein durch Kochen fällbares und dem Erbsenalbumin sehr ähnliches Albumin mit 52.58 pCt. Kohlenstoff, 7.00 pCt. Wasserstoff und 17.27 pCt. Stickstoff, ferner Fett, Cholesterin u. s. w. und kleine Mengen von Zucker und Stärke. Das Mengenverhältniss der Bestandtheile ist 10 pCt. Wasser, 30 pCt. lösliches Casein, 7 pCt.

unlösliches Caseïn, 0.5 pCt. Albumin, 18 pCt. Fett, 2 pCt. Cholesterin, Lecithin, Harz und Wachs, 10 pCt. Dextrin, weniger als 5 pCt. Stärke, 5 pCt. Cellulose, 5 pCt. Asche, endlich Zucker u. s. w.; in kleiner Menge. Beim Rösten der Bohnen geht das lösliche Caseïn fast voll-
 in unlösliches über. Pinner.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

Gustav Delplace in Namur. Neuerungen an dem Delplace'schen Schwefelsäure-Concentrationsapparat. (D. P. 23159 vom 31. December 1882. Von dem bekannten Delplace'schen Apparat ist der flache Platinkessel mit gewelltem Boden beibehalten. Ueber demselben befinden sich vier Condensationshelme, die auf Wölbungen der Kesseldecke stehen. Dieselben sind mit äusserer Wasserkühlung versehen. Die Helme oder Glocken stehen in je einer Rinne, in welcher das Condensat einen hydraulischen Abschluss bewirkt. In dem dem Säureinlauf zunächst liegenden Condensationshelm wird nur Wasser condensirt, welches aus der Rinne durch ein Rohr abgeführt wird. Das Condensat des zweiten Helmes besteht aus verdünnter Schwefelsäure und wird aus der Rinne durch ein Rohr in die Bleikammer geführt. Das Condensat des dritten und vierten Helmes ist hochgradige Schwefelsäure, welche in den Einlauftrichter zurückgeführt wird, um mit der Kammersäure zusammen wieder in den Apparat zu gelangen. Der Auslauf für die concentrirte Säure ist hinter dem vierten Condensationshelm.

Carl Opl in Hruschau (Oesterr. Schlesien). Neuerungen in dem Verfahren zur Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodarückständen. (D. P. 23142 vom 8. October 1882.) In die zu einem Brei angemachten Sodarückstände wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man wendet hierzu eiserne Apparate mit Rührwerk an, in welche vermittelt Luftpumpen Schwefelwasserstoff eingedrückt wird. Die von dem Calciumcarbonat getrennte Lauge besteht aus Calciumsulfhydrat und kann auf Schwefel, unterschwefligsaure Salze oder Schwefelwasserstoff verarbeitet werden. Man kann das Schwefelwasserstoffgas auch in statu nascendi einwirken lassen, indem man auf in Wasser suspendirte Sodarückstände Kohlensäure oder eine andere Säure