

Dazu hat Clausius bemerkt, dass zur Bildung gleicher Volumina Dampf, deren Gewichte im Verhältniss der Molekulargewichte stehen, gleiche Wärmemengen nothwendig seien. Dieselben würden dann nach den eben geschilderten Versuchen in gleichen Zeiträumen geliefert, und zwar von der kochenden Substanz im Kolben *F* an den auf Siedetemperatur gebrachten Inhalt des Fläschchens *H*. Daraus ergibt sich das Stattfinden gleicher Vorgänge in *F* und *H* (die Richtigkeit des Clausius'schen Satzes vorausgesetzt), und weiter:

Sieden zwei Verbindungen (von den 11 untersuchten) genau gleich stark, so werden in derselben Zeit ihren beiderseitigen Molekulargewichten entsprechende Gewichtsmengen Dampf aus ihnen entwickelt, oder, die Verdampfungszeiten gleicher Gewichte gleich stark siedender Flüssigkeiten verhalten sich umgekehrt wie ihre Molekulargewichte.

Zürich, Universitätslaboratorium, den 4. März 1884.

264. Iwan Bogomoletz: Zur Trennung von Strontian und Kalk.

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter diesem Titel ist in Fresenius' Zeitschrift¹⁾ eine Mittheilung des Hrn. Sidersky abgedruckt. Die Sidersky'sche Methode besteht im Folgenden:

Man setzt zu einer warmen und neutralen Lösung der Salze beider obengenannten Metalle ein Gemisch von Ammoniumsulfat und Ammoniumoxalat und fällt dabei Strontium als Sulfat und Calcium als Oxalat aus. Beim Zusatz der verdünnten Salzsäure zu dem ausgewaschenen Niederschlage wird alles Calcium in Lösung gebracht und dann mit Ammoniak gefällt. Es ist auch eine Vereinfachung dieser Methode angedeutet, welche darin besteht, dass man zu einer erwärmten und mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Calcium- und Strontiumsalze das obengenannte Gemisch setzt und als Niederschlag nur Strontiumsulfat bekommt.

Die Methode beruht auf folgenden Beobachtungen:²⁾

1. »Setzt man zu einer neutralen Strontianlösung ein Gemisch von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammon, so entsteht ein Niederschlag von nur schwefelsaurem Strontian und keine Spur von oxalsaurem Strontian.«

¹⁾ Zeitschr. für analyt. Chemie 22, 10. Siehe auch diese Berichte XVI, 261.

²⁾ Sidersky, loc. cit.

2. »Setzt man zu einer neutralen Kalklösung ein Gemisch von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammon, so fällt immer oxalsaurer Kalk und keine Spur von schwefelsaurem Kalk aus.«

Die Richtigkeit dieser beiden Sätze sucht Hr. Sidersky durch einige qualitative Versuche zu beweisen. Ausserdem als Beweis der Anwendbarkeit der Methode zur Trennung des Strontium von Calcium sind auch analytische Zahlen angegeben.

Den Grund dieser chemischen Erscheinungen sieht Hr. Sidersky in der viel grösseren Verwandtschaft des Strontium zur Schwefelsäure als zu der Oxalsäure, welche viel kleinere Löslichkeit des Salzes der erstgenannten Säure bedingt. Beim Calcium sind die Verhältnisse ganz umgekehrt.¹⁾

Da die Arbeit des Hrn. Sidersky nicht nur praktisches, sondern auch theoretisches Interesse für mich hatte, so wollte ich die hierzu bezüglichen Thatsachen näher kennen lernen.

Man hat hier mit einem Falle der Umwandlung eines unlöslichen Salzes in ein anderes, ebenfalls unlösliches zu thun, was seit langer Zeit mehrmals Gegenstand der Untersuchungen (Dulong, Rose, Malagutti, Guldberg und Waage u. A.) war. Man konnte erwarten, dass die Bedingungen, welche für die Vertheilung der Basis zwischen zwei Säuren in solchen Fällen gefunden worden sind, auch hier in's Spiel kommen werden, und nicht die prädominirende Verwandtschaft allein, wie dies Hr. Sidersky meint.

In dieser Hinsicht habe ich das Verhältniss einiger Strontium- und Calciumsalze zu dem Ammoniumsulfat und Ammoniumoxalat geprüft.

Strontiumsalz. 1. Zu 10 ccm der Strontiumnitratlösung (20 pCt.) wurden bei Zimmertemperatur 15 ccm der Lösung, welche, wie auch bei Hrn. Sidersky, 20 pCt. Ammoniumsulfat und 3 pCt. Ammoniumoxalat enthielt, zugesetzt. Nach kurzer Zeit wurde die Lösung filtrirt, der Niederschlag mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgewaschen. Er enthielt ausser Strontiumsulfat auch Strontiumoxalat, denn mit verdünnter Salzsäure behandelt löst er sich zum Theil and

¹⁾ Ich habe mich überzeugt, dass das Strontiumsulfat und Strontiumoxalat in Bezug auf ihre Löslichkeit in derselben Reihenfolge, wie die betreffenden Calciumsalze und folglich entgegengesetzt der Angabe des Hrn. Sidersky stehen. Setzt man Ammoniumoxalat zu einer wässrigen Lösung des Strontiumsulfat, welches aus einem mit Alkohol wiederholt behandelten Strontiumnitrat dargestellt wurde, so erhält man nach einiger Zeit einen kleinen, in Essigsäure unlöslichen und in Salzsäure und Schwefelsäure leicht löslichen Niederschlag von Ammoniumoxalat.

die Lösung, mit Ammoniak versetzt, giebt einen Niederschlag von Strontiumoxalat.

2. Wiederholt man dieselbe Operation mit denselben Lösungen bei Siedehitze, so erhält man im Niederschlage, wie es auch Hr. Sidersky angeht, nur Strontiumsulfat. Der mit warmem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt. Die abfiltrirte Lösung giebt, mit Ammoniak versetzt, keinen Niederschlag von Strontiumoxalat.

3. 15 ccm des oben erwähnten Gemisches von Ammoniumsulfat und Ammoniumoxalat wurden mit 90 ccm Ammoniumoxalatlösung (3 pCt.) vermischt, erwärmt und zu der siedenden Lösung (10 ccm) Strontiumnitrat hinzugefügt. Der auf diese Weise entstandene Niederschlag, mit warmem Wasser ausgewaschen, löst sich bedeutend in verdünnter Salzsäure. Aus dieser Lösung fällt Ammoniak eine reichliche Menge von Strontiumoxalat. Folglich enthält der in diesem Falle entstandene Niederschlag Strontiumsulfat und Strontiumoxalat.

Das Ergebniss dieser Versuche führte mich zu dem Schluss, dass Strontiumoxalat beim Kochen mit dem Ueberschusse der Ammoniumsulfatlösung, ebenso wie Strontiumsulfat beim Kochen mit dem Ueberschusse der Ammoniumoxalatlösung, eine Umwandlung erleiden. Den Beweis liefern die unten beschriebenen Versuche.

4. Reines Strontiumoxalat wurde einige Minuten mit einem Ueberschuss von Ammoniumsulfatlösung (20 pCt.) gekocht. Die abfiltrirte Lösung enthielt Ammoniumoxalat. Der ausgewaschene und mit Salzsäure behandelte Niederschlag giebt eine Lösung, welche, mit Ammoniak versetzt, keine Trübung von Strontiumoxalat zeigt. Folglich war die Umwandlung des Ammoniumoxalat in Ammoniumsulfat eine vollkommene.

5. Es wurde dann ein Niederschlag von ganz reinem Strontiumsulfat mit einem Ueberschusse der Ammoniumoxalatlösung (4 pCt.) gekocht. Das Filtrat enthielt schwefelsaures Ammonium. Der ausgewaschene Niederschlag löste sich nicht vollkommen in Salzsäure, doch gab die auf diese Weise erhaltene Lösung, mit Ammoniak versetzt, einen starken Niederschlag von Strontiumoxalat.

Calciumsalz. Dieselben Erscheinungen der sogenannten chemischen Gleichgewichte beobachtet man auch im Falle der betreffenden Calciumsalze.

So löst sich bis zur vollen Durchsichtigkeit der Lösung reines Calciumoxalat beim Kochen mit Ueberschuss der starken Lösung (25 und 20 pCt.) von Ammoniumsulfat. Setzt man aber zu dieser Lösung Ammoniumoxalat, so bekommt man einen in Essigsäure unlöslichen und in Salzsäure leicht löslichen Niederschlag von Calciumoxalat. Dieser Zusatz von Ammoniumoxalat zerstört also das Gleichgewicht, welches früher zwischen den gelösten Salzen war.

Aus dem Obengesagten folgt, dass wir es auch bei der Methode von Hrn. Sidersky mit der Erscheinung der sogenannten chemischen Vertheilung, welche schon längst bei den analogen Fällen beobachtet wurde, zu thun haben. Die Anwendbarkeit der Methode wird deshalb von der Feststellung der Bedingungen (wirkende Massen, Zeit und Temperatur) abhängen, welche den Gang der Reaktion in solchen Fällen beeinflussen.

Was nun die Vereinfachung der Methode, welche in der Einwirkung des Gemisches von Ammoniumsulfat und Ammoniumoxalat in einer sauren Lösung besteht, anbetrifft, so stimmt sie, wie es mir scheint, ziemlich mit der gewöhnlichen Methode des Hrn. Rose¹⁾ überein.

Zum Schlusse halte ich es für eine angenehme Pflicht, meinen besten Dank den Fräulein Efron, Golubzowa und Gamarskaja-Bichowetz (Zuhörerinnen der hiesigen Höheren Frauenkurse) auszusprechen. Die von ihnen gemachten Vorversuche haben mich zum näheren Studium dieses Gegenstandes geführt, welches ich nun weiter verfolgen will.

St. Petersburg, im März 1884.

Chemisches Laboratorium der Höheren Frauenkurse.

265. Victor Meyer: Notiz über Chelidonsäure und Mekonsäure.

(Eingegangen am 28. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Laufe der Untersuchungen über die Einwirkung von Hydroxylamin auf organische Verbindungen hat Dr. E. Nägeli im hiesigen Laboratorium auch die Chelidonsäure — das Präparat verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Lieben — mit der Base in Reaktion zu bringen versucht, aber weder mit der freien Base noch deren salzsaurem Salz irgend welche Einwirkung zu erzielen vermocht. Verliert hierdurch die Auffassung der Chelidonsäure als Ketonensäure einigermaßen an Wahrscheinlichkeit, so erscheint eine entsprechende Ansicht bezüglich der Mekonsäure eher gerechtfertigt, da diese — nach Versuchen des Hrn. Odernheimer — sich sehr leicht mit Hydroxylamin verbindet. Die so entstehende Säure enthält 1 Atom Stickstoff und ihre Bildung beweist, dass die Mekonsäure sich in ihrem Verhalten zu Hydroxylamin den Keton- und Aldehydsäuren anschliesst.

¹⁾ Poggendorff's Ann. 110, 296.