

## Referate

(zu No. 2; ausgegeben am 10. Februar 1890).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus**, von J. W. Retgers (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* IV, 593). Verfasser ist der Ansicht, dass es nur wenige direct isomorphe Substanzen gebe, dagegen sehr viele isodimorphe Reihen. Polymorphie sei nicht auf einzelne Körper beschränkt, sondern sie komme regelmässig fast bei allen festen chemischen Verbindungen vor, und Mischkrystalle bildeten sich meistens nicht aus den stabilen Modificationen, sondern sie enthielten gewöhnlich den einen oder andern Bestandtheil in einer Modification, welche für sich allein nicht beständig wäre, unter den Bedingungen, unter welchen die Mischkrystalle entstanden sind. — Beobachtungen über specifisches Gewicht und Zusammensetzung von Mischkrystallen aus Nitraten der Alkalimetalle, des Silbers und Ammoniums, welche die geäusserten Ansichten stützen, werden mitgetheilt. (Ueber die Untersuchungsmethoden vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 283 und 468.) Horstmann.

**Beiträge zur Bestimmung von Affinitätscoëfficienten. Ueber die Geschwindigkeit der Aetherbildung** [III. Abhandlung], von M. Conrad und C. Brückner (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* IV, 631). In ihre ausgedehnten Untersuchungen (siehe *diese Berichte* XXII, Ref. 381, 637) haben die Verfasser jetzt auch Kaliumalkoholate, Jod- und Bromalkyle, sowie ungesättigte Alkoholradicale (Allyl und Benzyl) hereingezo-gen und deren Einfluss auf die Geschwindigkeit der Aetherbildung verglichen. Horstmann.

**Ueber eine Zunahme der chemischen Energie an der freien Oberfläche flüssiger Körper**, von W. Spring (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* IV, 658). Durch mehrfach variirte Versuche konnte Verfasser constatiren, dass Kalkspath von Salzsäure im Bereich der freien Flüssig-

keitsoberfläche rascher aufgelöst wird, als im Inneren der Flüssigkeit. Eine befriedigende Erklärung dieser Thatsache liess sich noch nicht geben.

Horstmann.

**Calorimetrische Untersuchungen. XX. Ueber den Wärmewerth des Methylalkohols und fester Methyläther,** von F. Stobmann, Cl. Kleber und H. Langbein (*Journ. f. prakt. Chem.*, N. F., 40, 341). Folgende Verbrennungswärmen wurden vermittelt der calorimetrischen Bombe gemessen, bezogen auf ein Formelgewicht bei constantem Druck:

<i>p</i> -Oxybenzoësäure-Methyläther . . . . .	$C_8H_8O_3$	896.0 Cal.
Anissäure-Methyläther . . . . .	$C_9H_{10}O_3$	1069.3 »
Zimmtsäure-Methyläther . . . . .	$C_{10}H_{10}O_2$	1213.6 »
Gallussäure-Methyläther . . . . .	$C_8H_8O_5$	801.3 »
$\beta$ -Naphthoësäure-Methyläther . . . . .	$C_{12}H_{10}O_2$	1402.4 »
<i>o</i> -Phtalsäure-Dimethyläther, flüssig . . . . .	$C_{10}H_{10}O_4$	1120.4 »
Derselbe           fest . . . . .	$C_{10}H_{10}O_4$	1113.9 »
<i>m</i> -Phtalsäure-Dimethyläther . . . . .	$C_{10}H_{10}O_4$	1117.7 »
<i>p</i> -Phtalsäure-Dimethyläther . . . . .	$C_{10}H_{10}O_4$	1112.2 »
Oxalsäure-Dimethyläther . . . . .	$C_4H_6O_4$	402.1 »
Bernsteinsäure-Dimethyläther, fest . . . . .	$C_8H_{10}O_4$	703.6 »
Derselbe           flüssig . . . . .	$C_8H_{10}O_4$	708.5 »
Fumarsäure-Dimethyläther . . . . .	$C_8H_8O_4$	664.7 »
Trimesinsäure-Trimethyläther . . . . .	$C_{12}H_{12}O_6$	1292.5 »
Citronensäure-Trimethyläther . . . . .	$C_9H_{14}O_7$	983.5 »
Mellithsäure-Hexamethyläther . . . . .	$C_{18}H_{18}O_{12}$	1825.6 »
Citronensäure . . . . .	$C_8H_8O_7$	474.6 »
Methylalkohol . . . . .	$CH_4O$	170.6 »

Aus der Discussion der Resultate sei hervorgehoben, dass der Wärmewerth der Aetherbildung keineswegs constant und immer negativ ist, wie bisher häufig angenommen wurde. — Ferner ergab sich, dass die Methyläther der isomeren Phtalsäuren genau dieselben kleinen Unterschiede zeigen, wie die freien Säuren. (Vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 630.) Die Verfasser glauben sich daher jetzt berechtigt, anzunehmen, dass solche Unterschiede wirklich vorhanden und mit der Constitution zusammenhängend seien. Sie werden in dieser Ansicht bestärkt durch die Bemerkung, dass bei isomeren Säuren die Verbrennungswärmen sich stets in demselben Sinne ändern, wie die Affinitätsconstanten Ostwald's. — Paraoxybenzoësäuremethyläther hat gleiche Verbrennungswärme mit Methylparaoxybenzoësäure; es ist also ohne Einfluss, ob Methyl für Wasserstoff in dem Hydroxyl oder in dem Carboxyl der Oxybenzoësäure eingeführt wird. — Dagegen zeigen die Methyläther der Oxalsäurereihe bedeutende Unterschiede gegen die homologen freien Säuren von gleicher Zusammensetzung (z. B. Oxalsäuredimethyläther-Bernsteinsäure 45.3 Cal.).

Horstmann.

Ueber die Sulfine und die Verschiedenheit der Valenzen des Schwefels (Erwiderung gegen H. Klinger und A. Maassen), von R. Nasini und A. Scala (*Gazz. chim.* XIX, 526—528). Die Verfasser halten gegenüber der letzten Mittheilung von Klinger und Maassen (*diese Berichte* XXII, Ref. 648) ihre früheren Ansichten (*diese Berichte* XXI, Ref. 586) durchaus aufrecht. Den Einwand, dass das als monometrisch gefundene Platinsalz des Sulfons aus Aethylsulfid und Methyljodid ein Gemenge darstelle, weisen sie als nicht durch Thatsachen zu belegen zurück.

Foerster.

Ueber die Zusammensetzung einiger auf nassem Wege erhaltenen Metallsulfide und besonders des Goldsulfids,  $\text{Au}_2\text{S}_2$ , sowie über die Einwirkung von Goldchlorid, von Ammoniumsulfhydrat und -polysulfid auf das Goldsulfid,  $\text{Au}_2\text{S}_2$ , von U. Antony und A. Lucchesi (*Gazz. chim.* XIX, 545—562). Die Verfasser wollen ermitteln, ob die auf nassem Wege erhaltenen Metallsulfide in der That Sulfide oder etwa Sulfhydrate sind. Sie filtriren die gefällten Metallsulfide in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre ab, waschen mit Schwefelwasserstoffwasser, pressen die erhaltenen Niederschläge möglichst rasch und vollständig zwischen Fliesspapier ab und trocknen sie in einem U-Rohr im Strom reinen Stickstoffs, indem sie die Temperatur allmählich auf  $120^\circ$  steigern. Dabei ist ein Absorptionsrohr mit Silbernitrat vorgelegt, um entweichenden Schwefelwasserstoff aufzufangen. Es konnten nämlich etwa vorliegende Sulfhydrate beim Trocknen sich z. B. nach der Gleichung  $\text{R}^{\text{II}}(\text{SH}) = \text{R}^{\text{II}}\text{S} + \text{H}_2\text{S}$  zersetzen. In den getrockneten Niederschlägen wurde der Schwefel nach der Carius'schen Methode bestimmt. So finden die Verfasser, dass die auf nassem Wege erhaltenen Sulfide von Blei, Kupfer, Bi und Sb den bisher für sie angenommenen Formeln:  $\text{PbS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  resp.  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  genau entsprechen. — In Bezug auf das Goldsulfid stellen die Verfasser folgende zum Theil schon bekannte Thatsachen fest: Bei der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf eine heisse Goldlösung erhält man reines metallisches Gold, bei niederer Temperatur aber und geringerer Concentration (1—3 pCt.) erhält man stets das Sulfid  $\text{Au}_2\text{S}_2$ . Steigt in Folge äusserer Wärmezufuhr und in Folge der durch die Reaction entwickelten Wärme, die namentlich bei stärkerer Concentration sich bemerkbar macht, die Temperatur über  $40^\circ$ , so wird ein Theil des Goldsulfids zu Metall reducirt. Zersetzt man Goldchlorid unvollständig durch  $\text{H}_2\text{S}$ , so wirkt das entstandene Sulfid auf das Chlorid nach der Gleichung:  $4 \text{AuCl}_3 + 2 \text{Au}_2\text{S}_2 + 8 \text{H}_2\text{O} = 6 \text{Au} + 12 \text{HCl} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ . Durch Einwirkung von Goldchlorid auf Natriumaurohyposulfit erhält man das Sulfid  $\text{Au}_2\text{S}_2$ , während  $\text{H}_2\text{S}$  aus der Lösung von Natriumaurohyposulfit wechselnde Gemenge von Gold, Schwefel und Goldsulfid ausfällt. Obgleich  $\text{Au}_2\text{S}_2$  sich in Kalium- und

Natriumsulfid leicht löst, wird es von Schwefelammonium, farblosem wie gelbem, nicht gelöst, sondern zu metallischem Golde reducirt. Nur in der Lösung in gelbem Schwefelammonium konnten kleine Mengen Gold durch Säuren abgeschieden werden. Den Folgerungen, welche sich aus diesen Thatsachen für die Analyse ergeben, sind die Verfasser nicht näher getreten.

Foerster.

**Eine neue Anwendung von Ferricyankalium**, von Georg Kassner (*Chem.-Ztg.* 13, 1302, 1338). Wasserstoffsperoxyd verwandelt eine Lösung von Ferricyankalium bei Gegenwart freien Alkalis in Ferrocyanalium unter gleichzeitiger Entwicklung von Sauerstoff,  $K_5Fe_2Cy_{12} + K_2O + H_2O_2 = 2K_4FeCy_6 + H_2O + 2O$ . Diese Reaction lässt sich mit Vortheil zur Entwicklung kleiner Mengen sehr reinen Sauerstoffs benutzen. Man bringt die Lösung des Ferricyankaliums in Wasserstoffsperoxyd in einen Kolben; lässt man dann Kalilauge zutropfen, so findet eine regelmässige Sauerstoffentwicklung statt.

Freund.

**Weitere Beobachtungen über das Ferricyankalium**, von Georg Kassner (*Chem.-Ztg.* 13, 1407). Verfasser weist darauf hin, dass die Entwicklung von Sauerstoff aus Ferricyankalium und Wasserstoffsperoxyd auch bei Gegenwart von Carbonaten und Bicarbonaten von Statten geht (vergl. das vorangehende Referat). Es wird ferner mitgetheilt, dass eine Lösung der Ferriverbindung beim Schütteln mit Kalilauge und Kalkmilch unter Entwicklung von Sauerstoff reducirt wird.

Freund.

**Ueber die Anwesenheit des Ammoniaks und der salpetrigen Säure in den Trinkwässern**, von J. E. Enklaar (*Rec. trav. chim.* VIII, 327—328). Der Verfasser hat mehrere Reihen von Experimenten angestellt, um den Ursprung der salpetrigen Säure kennen zu lernen, welche sich in den Trinkwässern bildet, während der Ammoniakgehalt derselben abnimmt. Er gelangt dabei zu folgenden Schlüssen. 1. Der Prozess vollzieht sich in Wasser, welches vor dem Versuch gekocht worden, gar nicht, in destillirtem schwer. 2. Die salpetrige Säure bildet sich durch Oxydation des Ammoniaks unter dem Einfluss von Mikroben. Während die letzteren in destillirtem Wasser sich nicht zu entwickeln scheinen, vermehren sie sich schnell in Wasser, welches Calciumcarbonat und organische Materie enthält. 3. Die Mikroben werden getödtet, oder ihre Wirkung wird paralysirt durch die Gegenwart freier Säure.

Freund.

**Experimentelle Untersuchungen über die Reduction der schwer reducirbaren Metalle**, von A. J. Rogers, (*Chem. News* 60, 228, 237). Verfasser hat sich zur Reduction des elektrischen Stromes

bedient; er beschreibt eine Reihe von Experimenten, die sich in kurzem Auszuge hier nicht wiedergeben lassen.

Freund.

**Neue Gasbrenner für Laboratoriumszwecke**, von Max Groeger (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1889, 639—640).

F. Mylius.

## Organische Chemie.

**Chemische Untersuchungen über Capsula suprarenalis**, von F. Marino-Zuco (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1888, I. Sem. 835 bis 842). Der wässrige Extract von Capsula suprarenalis hat ausserordentlich starke giftige Wirkungen, welche verschwinden, wenn der Extract mit Säuren oder Basen behandelt wird. Da unter den bisher im Extract aufgefundenen Substanzen keine geeignet ist, obiges Verhalten zu erklären, hat Verfasser das Studium der Bestandtheile des wässrigen Extractes von Capsula suprarenalis wieder aufgenommen. Nach Abscheidung von Fett- und Eiweissstoffen bringt Bleiessig in dem stark roth gefärbten Extract einen reichlichen weisslichen Niederschlag hervor. Das Filtrat enthält basische Körper, wie aus seinem Verhalten gegen Kaliumwismuthjodid, Kaliumquecksilberjodid u. s. w. hervorgeht. Goldchlorid bringt einen amorphen, nicht einheitlichen Niederschlag hervor. Nach voraufgehender Behandlung mit Magnesia und Silberoxyd erhält man aber ein einheitliches krystallisirtes Goldsalz, das sich als dasjenige des Neurins erwies. Da aber die giftigen Wirkungen des Neurins nicht annähernd an diejenigen des Extractes heranreichen, sucht Verfasser die mit Neurin verbundenen Säuren zu ermitteln, die sich in dem oben erwähnten Bleiniederschlage finden mussten. Es konnten darin Phosphorsäure und Glycerinphosphorsäure nachgewiesen werden neben kleinen Mengen anderer organischer Phosphorsäuren, die Verfasser bisher noch nicht identificiren konnte. Die Lösung eines Gemenges von phosphorsaurem und glycerinphosphorsaurem Neurin verhält sich nun ganz wie der Extract von Capsula suprarenalis. Verfasser zögert daher nicht, die giftigen Wirkungen des Extracts der Anwesenheit dieser Salze zuzuschreiben, von denen namentlich das glycerinphosphorsaure Neurin ausserordentlich giftig ist, so dass 0.0001 g genügt, einen Frosch zu tödten.

Foerster.

**Experimentaluntersuchung über die toxische Wirkung des wässrigen Extractes von Capsula suprarenalis**, von G. Guarnieri und F. Marino-Zuco (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1888,