

Schäfer für das Oxynaphthalin aus β -Naphtalinsulfosäure 122° bez. $285-290^{\circ}$ angiebt. Die Verbrennung unserer Substanz ergab zur Formel $C_{10}H_8O$ stimmende Werthe:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	83.50	83.33
Wasserstoff	5.64	5.55.

Es wäre von Interesse gewesen, eine Naphtolsulfosäure auch aus der α -Disulfosäure zu erlangen. Die vielfach abgeänderten und auch mit Aetznatron vorgenommenen Versuche zeigten indessen, dass von vornherein (schon bei $150-160^{\circ}$) Dioxynaphthalin entstanden war, d. h. unter Umständen, wo das meiste Disulfonaphthalat noch unverändert vorlag: Beweis genug, dass die beiden Sulfogruppen zugleich austreten.

Das Dioxynaphthalin soll im hiesigen Universitätslaboratorium einer einlässlichen Untersuchung unterzogen werden.

Zürich, April 1876.

168. E. Priwoznik: Nachträgliche Bemerkungen über die in Leclanché-Elementen gebildeten Krystalle.

(Eingegangen am 22. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im 25. Bande der „Chemical News“¹⁾ findet sich eine von George E. Davis ausgeführte, chemische Untersuchung der in Leclanché-Elementen gebildeten Krystalle veröffentlicht, die mit einer von mir bereits über denselben Gegenstand publicirten Arbeit, von welcher Davis keine Kenntniss zu haben schien, nicht übereinstimmt²⁾.

Auf mein Ersuchen war Hr. Schwanda in Wien, welcher Batterien aus solchen Elementen schon seit Beginn des Jahres 1869 zu electrotherapeutischen Zwecken verwendet, vor Kurzem so gütig, mir eine genügende Menge von diesen Krystallen zu überlassen, wodurch es mir möglich wurde, dieselben neuerdings zu prüfen. Die von Schwanda benützten Elemente besitzen nach seiner eigenen Beschreibung³⁾ folgende Einrichtung. Als Scheidewand zwischen dem negativen und positiven Electromotor dient kein Thonbecher, sondern eine Thonplatte, durch welche der Gefässraum in zwei Abtheilungen, eine von circa 6, die andere von circa 30 Quadrat-Cm. Querschnitt

¹⁾ Jahrg. 1872, S. 265; auch Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chem. 1872, S. 250.

²⁾ Poggendorff, Ann. Bd. 142, S. 467; auch Dingler's polytechn. Journ. Bd. 200, S. 389.

³⁾ Wiener Medizin. Presse 1873, Jahrg. 14, No. 20, 22, 23 u. 24.

nicht wasser- und nicht luftdicht getheilt wird. Die Abtheilung mit dem grossen Querschnitt ist bis zur Höhe von 14.5 Cm. mit der Leclanché'schen Originalmischung aus grobem Braunstein- und Gaskohlenpulver gefüllt, welche die ableitende Kohlenplatte umgibt und durch auf ihrer oberen Partie aufgegossenes und erstarrtes Kollophonium um diese Platte und im Glase fixirt ist. Diese Elemente sind also auf dieselbe Weise eingerichtet, wie jene Becher, aus welchen die zu meiner früheren Untersuchung verwendeten Krystalle entnommen waren. Bei dieser Gelegenheit sei auch bemerkt, dass die Elemente mit einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten und filtrirten Salmiaklösung jährlich nur einmal gefüllt werden, und dass während dieser Zeit weder ein Tropfen frischer Salmiaklösung noch ein Tropfen Wasser nachgefüllt zu werden braucht, ferner dass Schwanda einfache und zweckmässige Vorsichtsmaassregeln bei der Instandsetzung der Batterien anwendet, welche eine ungehinderte Strombewegung in der Kette durch einen langen Zeitraum hindurch bezwecken und eine erhebliche Reduction der physiologischen Wirksamkeit während dieser Zeit verhindern. In der zuletzt citirten Abhandlung finden sich auch die übrigen, von dem oben genannten Autor gesammelten Erfahrungen über die Leclanché-Batterie ausführlich beschrieben und mehrere von Ziemssen und M. Rosenthal publicirte, unrichtige Angaben sachgemäss widerlegt.

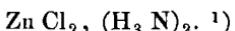
Die von Davis zu einer electrischen Glocke benützten Leclanché-Elemente hatten die bekannte, ursprünglich von Bunsen angegebene Form, nämlich Zinkcyylinder und Kohlenblock, letzterer in einem porösen Gefäss, welches das Gemenge von gepulverter Gas Kohle und Braunstein enthielt.

Beim Auseinandernehmen der bereits erschöpften Elemente fand Davis das poröse Gefäss mit einem weissen, unlöslichen Pulver überzogen und den Zinkcyylinder ebenfalls incrustirt, wenn auch im geringeren Grade. Aus demselben ragten 7 oder 8 undurchsichtige, weisse Krystalle heraus, die er, ohne eine genaue Messung vorzunehmen, für quadratisch erklärt und welchen die Formel



zukommen soll. Es wäre dies eine heute noch völlig unbekannte Verbindung des Zinks.

Die von mir im Jahre 1870 beobachteten Krystalle sind dagegen farblos, glasglänzend, gehören nach genauen Messungen der prismatischen Form an und haben die Zusammensetzung



¹⁾ Siehe Gmelin-Kraut's Handb. d. Chem., 6. Aufl., Bd. 3, p. 42.

Sie besitzen auch alle übrigen Eigenschaften dieser bereits bekannten Verbindung, schmelzen beim Erhitzen unter Abgabe von Ammoniak zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gummiartigen Masse erstarrt, lassen sich aus heißer Salmiaklösung umkristallisieren, sind luftbeständig u. s. w.

Auch die neuerdings geprüften, sowohl am Zink, als am Boden der Zelle befindlichen Krystalle besitzen die zuletzt angeführten Eigenschaften und sind sämmtlich gleichartig. Es konnte unter denselben nicht die geringste Menge von weissen, undurchsichtigen Individuen, oder von einem weissen Pulver entdeckt werden.

Die farblosen Krystalle werden aber sofort weiss und undurchsichtig, wenn man sie mit Wasser benetzt und wandeln sich an der Oberfläche in eine andere, im Wasser unlösliche Verbindung um, was jedem bekannt ist, welcher je versucht hat die an den Bestandtheilen solcher Elemente gebildeten Krystalle mittelst Wasser zu beseitigen. An frischen Bruchflächen derselben ist zu ersehen, dass sie selbst nach längerer Einwirkung des Wassers im Innern unverändert bleiben. Uebergiesst man die durch Wasser veränderten Krystalle mit einer Säure, etwa mit verdünnter Salpetersäure, so löst sich die weisse, undurchsichtige Kruste zuerst auf, während der unveränderte Theil der Krystalle in der Flüssigkeit noch eine Zeit lang liegen bleibt, bis er sich endlich auch auflöst. Wie sich aus dem ähnlichen Verhalten der Verbindung $ZnCl_2 \cdot (H_3N)_2$ gegen Wasser schliessen lässt, ist dieses Zersetzungprodukt ein basisches Chlorid des Zinks, ein Zinkoxychlorid. In der That giebt der beim Kochen der feingepulverten Krystalle mit Wasser erhaltene, gut ausgewaschene Rückstand die Reactionen auf Zink und Chlor.

Thatsachen dieser Art mussten zu lebhaften Bedenken gegen die von Davis gelieferte Notiz Anlass geben.

Es erscheint in hohem Grade wahrscheinlich, dass die von demselben beobachteten Krystalle ursprünglich mit den von mir untersuchten identisch waren und sich erst später, unter der Einwirkung von Wasser, theilweise in ein basisches Zinkchlorid umgewandelt haben. Diese Vermuthung ist umso mehr berechtigt, als Davis selbst angibt, die verdunstete Flüssigkeit in der Batterie von Zeit zu Zeit durch destillirtes Wasser ersetzt und die Krystalle vor Ausführung der Analyse mit Wasser gewaschen zu haben. Letztere bezieht sich dann nicht auf die ursprünglichen, intacten Krystalle, sondern auf ein, bis zu einem gewissen Grade zersetzes, wasserhaltiges, zinkreicheres und chlorärmeres Produkt, das offenbar nicht anderes war, als ein Gemenge von noch unzersettem Chlorzink-Ammoniak $[ZnCl_2 \cdot (H_3N)_2]$ und basischem Zinkchlorid.

Die Wahrscheinlichkeit dieser Vermuthung erscheint noch überdies durch die nachfolgende Angabe über das Verhalten der Krystalle

gegen Wasser und durch die annähernde Uebereinstimmung bezüglich der Krystallgestalt beträchtlich erhöht.

Wie Davis angiebt, löst kaltes Wasser von den gepulverten Krystallen nur wenig Chlorammon, beim Kochen mit einer grossen Menge Wasser hingegen zerlegt sich das Salz in Chlorammon und Zinkoxyd. — Man überzeugt sich leicht, dass unter Wasser veränderte, also theilweise in basisches Zinkchlorid umgewandelte Krystalle dieselbe Eigenschaft besitzen, nur besteht der Rückstand nicht aus Zinkoxyd, sondern aus basischem Zinkchlorid, welches sich dem Augenschein nach, vom Zinkoxydhydrat durch seine anfangs flockige, bei längerer Behandlung mit heissem Wasser aber pulverige Beschaffenheit unterscheidet.

Was die Krystallgestalt betrifft, so erklärt Davis, wie bereits erwähnt, ohne genaue Messung die Krystalle für quadratisch. Nach den Bestimmungen von Hrn. Ditscheiner könnte man auch die von mir beobachteten Krystalle ohne Messung leicht für quadratisch halten, da sie sich dieser Form sehr nähern (statt $90^\circ 92^\circ 42'$), obwohl sie in Wirklichkeit perfect prismatisch sind.

Es wurde endlich durch Versuche nachgewiesen, dass der Zinkgehalt der Krystalle um so grösser, der Chlorgehalt aber um so kleiner wird, je länger sie mit Wasser in Berührung bleiben und es ist ein Moment erreichbar, in welchen die Analyse der Krystalle die von Davis gefundenen Zahlen liefert. Wie sich von selbst versteht, würden dieselben nur dann zur Aufstellung einer chemischen Formel berechtigen, wenn die zur Analyse verwendeten Krystalle von homogener Beschaffenheit wären, was hier jedoch nicht der Fall ist.

Aus dem Angeführten geht hervor, dass sich in den Zinkbraunstein-Elementen von Leclanché bisher nur die Bildung des krystallisierten Chlorzink-Ammoniaks $ZnCl_2(H_3N)_2$ constatiren liess.

Wien, den 20. April 1876.

169. B. Tollens: Nachtrag zu der Mittheilung in diesen Berichten IX, S. 487.

(Eingegangen am 24. April.)

Von Hrn. O. Hesse¹⁾ werde ich brieflich darauf aufmerksam gemacht, dass ich als Ausdruck für die specifische Drehung des Traubenzuckers das Symbol αj gebraucht habe statt des genaueren $[\alpha] D$.

¹⁾ s. a. Annalen der Chemie 176, 315.