

Correspondenzen.

270. G. Wagner, aus St. Petersburg, den 30./11. Mai 1876.

Sitzung der russ. chem. Gesellschaft. vom 5/17. Februar 1876.

Hr. N. Sokoloff empfiehlt folgendes Verfahren zur Nachweisung von Blausäure in Vergiftungsfällen. Man soll die fraglichen Körpertheile mit durch Schwefelsäure stark angesäuertem Wasser versetzen und alsdann entweder einer 2—3 Tage lange dauernden Destillation auf einem Wasserbade unterwerfen, oder sich mit einer 24 stündigen Destillation bei höherer Temperatur (Sand- oder Oelbad) begnügen, indem in das Destillationsgefäß, je nach dem das Wasser sich verflüchtigt, neues hinzugesetzt wird. Hr. Lwow hat mehr als 50 Hundcadaver, welche in verschiedenen, der Fäulniss günstigen Verhältnissen aufbewahrt wurden, in dieser Richtung untersucht, wobei er sich bei der quantitativen Bestimmung des Blausäuregehalts der Titrermethode mit $\text{NO}^3 \text{Ag}$ bediente. Hr. Sokoloff richtet eine besondere Aufmerksamkeit auf die Prüfung der Muskeln, da das Gift in diese Körpertheile von Seiten eines Böswilligen, nach erfolgtem Tode, nicht eingeführt werden kann. Der Umstand, dass bei der Destillation vermoderter Körpertheite viel SH_2 , der das Titriren verhindert, entbunden wird, macht es nötig, nach dem Uebersättigen des Destillats mit KHO , die Schwefelverbindungen durch Bleiacetat zu entfernen. In wie fern die Dauer der Destillation auf die Quantität des aufgefundenen Giftes Einfluss ausübt, ist aus folgenden Daten zu ersehen.

I. Untersuchungen von Cadavern, welche bei gewöhnlicher Temperatur liegen gelassen wurden.

Die alte Verfahrungsweise, d. h. eine 4—6 stündliche Destillation auf einem Wasserbade lieferte folgende Resultate:

1. Cadaver eines 2jährigen Hundes; Gewicht 5180 Gr.; die Gabe 57 Mgr. HCN; die Agonie wähnte 15 Minuten. Nach 5 Tagen wurde im Speichel 0.6 Mgr., im Magen 3.2 Mgr., in den übrigen Eingeweiden 2.6 Mgr., in den Muskeln 4.1 und im Ganzen 10.5 Mgr. gefunden.

2. Gewicht des Cadavers 4000 Gr.; die Gabe 38 Mgr.; Agonie 11 Minuten. Gefunden nach 15 Tagen: im Speichel 0.8; im Magen 7.2, in den übrigen Eingeweiden 2.2, in den Muskeln 3.2, und im Ganzen 13.4 Mgr.

Die neue Methode:

3. Gewicht des Cadavers 5700 Gr.; die Gabe 57 Mgr.; Agonie 24 Minuten. Gefunden nach 15 Tagen: im Speichel 1.1, im Magen 2.6, in den übrigen Eingeweiden 9.6, in den Muskeln 31.9 und im Ganzen 45.2 Mgr. Dauer der Destillation auf einem Wasserbade: 13 Stunden.

4. Gewicht des Cadavers 6800 Gr.; die Gabe 57 Mgr.; Agonie 12 Minuten. Gefunden nach 30 Tagen bei einer 3 Tage lang dauernden Destillation auf dem Wasserbade: im Speichel 0.2, im Magen 0.9, in den übrigen Eingeweiden 13, in den Muskeln 11 und im Ganzen 25.1 Mgr.

5. Gewicht des Cadavers 5920 Gr.; die Gabe 98 Mgr.; Agonie 11 Minuten. Gefunden nach 40 Tagen bei einer 1tägigen Destillation auf einem Sandbade: im Speichel 2.8, im Magen 4.8, in den übrigen Eingeweiden 16.8, in den Muskeln 23.6 und im Ganzen 48 Mgr.

II. Untersuchungen von Cadavern, welche in der Erde (Bodenverhältnisse der St. Petersburger Kirchhöfe) vergraben waren.

Nach der früheren Methode:

6. Gewicht des Cadavers 10520 Gr.; die Gabe 57 Mgr.; Agonie 15 Minuten. Gefunden nach 20 Tagen: im Speichel 2.6, im Magen 1, in den übrigen Eingeweiden 1.6, in den Muskeln 10.2 und im Ganzen 15.4 Mgr.

Nach der neuen Methode (eine 3 tägige Destillation auf einem Sandbade):

7. Gewicht des Cadavers 12250 Gr.; die Gabe 57 Mgr.; Agonie 10 Stunden. Gefunden nach 60 Tagen: im Speichel 0.2, im Magen 2.6, in den übrigen Eingeweiden 23.9, in den Muskeln 24.5 und im Ganzen 51.2 Mgr.

III. Untersuchungen eines Cadavers, welcher 3 Tage auf einem Ofen und 27 Tage bei gewöhnlicher Temperatur der Fäulniss überlassen war:

8. Gewicht des Cadavers 3500 Gr., die Gabe 38 Mgr.; Agonie 14 Minuten. Gefunden im Speichel 3.5, im Magen 0.4, in den übrigen Eingeweiden 1.2, in den Muskeln wurde nichts gefunden, im Ganzen 5.1 Mgr.

Hr. N. Sokoloff schlägt zur Bestimmung des aus den Leichnamen in passender Weise extrahirten Coniins die Titrilmethode mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure vor. Das Ende der Reaction wird mit Hülfe des Curcumapapiers wahrgenommen. Die Muskeln enthalten stets nur geringe Mengen des Alkaloids. Hr. Stschetnikowitsch hat mehrere Hundcadaver in dieser Richtung geprüft und, ungeachtet der bedeutenden Schwierigkeit, wie auch der nur annähernden Genauigkeit der Extractionsmethode des Coniins aus den Cadavern, ist es ihm gelungen die Möglichkeit 10—15 pCt. des eingegebenen Giftes aufzufinden zu beweisen. —

Hr. N. Sokoloff theilt mit, dass Hr. Preobraschenski in dem Haschisch aus Chiwa ein Alkaloid, welches, was das äussere Ansehen und die Eigenschaften der Salze anbetrifft, dem Nicotin sehr ähnlich ist, entdeckt hat. —

Hr. N. Menschutkin hat einige Derivate des Succinimids dargestellt. Die Doppelverbindung $(C_4 H_4 O_2 N)_2 Hg \cdot HgCN_2$ wurde durch Hinzusetzen einer heißen Cyanquecksilberlösung zu einer warmen concentrirten Lösung des Mercursuccinimids erhalten. Diese Verbindung krystallisiert in wasserfreien Flittern, welche unter dem Mikroskop als Rhomben und Parallelogramme erscheinen; sie ist in kaltem Wasser und in Alkohol, sogar auch in siedendem, schwer löslich. Methylsuccinimid entsteht bei der Destillation einer Lösung des sauren bernsteinsauren Methylamins, siedet bei 234° und schmilzt bei $66^{\circ}5$. Die geschmolzene Substanz erstarrt zu schönen, breiten Blättchen; in derselben Form scheidet es sich aus einer Lösung in Weingeist, in dem es, wie auch in Wasser, leicht löslich ist, aus. Aethylsuccinimid, das auf analoge Weise hergestellt worden ist, hat denselben Siedepunkt, wie die vorhergehende Verbindung, schmilzt bei 26° und erstarrt zu langen, lanzenförmigen Krystallen, jedoch nur nach geraumer Zeit, oft Tage lang flüssig bleibend. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Seine Reactionen erinnern vollkommen an die des Succinimids und seine Dampfdichte entspricht der Formel $C_4 H_4 O_2 (C_2 H_5)N$. Beim Erwärmen mit Kalilauge zerfällt es in Aethylamin und Bernsteinsäure — mit Barytwasser liefert es die Verbindung $[C_4 H_4 O_2 (C_2 H_5 HN)O]_2 Ba$. —

Hr. W. Alexejeff hat Bromhydrat dargestellt, indem er Mischungen von Wasser mit überschüssigem Brom, oder von Brom mit einem Ueberschuss an Wasser abkühlte. Dieser Verbindung kommt aller Wahrscheinlichkeit nach die Zusammensetzung $Br \cdot 5H_2O$ zu. Ein Versuch sie bei -5° zu trocknen misslang, da schon bei dieser Temperatur Zersetzung stattfindet. —

Hr. N. Menschutkin verliest eine Mittheilung von C. O. Cech, die Gährungserscheinungen in Flüssigkeiten, welche Gerbsäure enthalten, betreffend. Der Verfasser hat die, die Gährung hervorruenden Organismen, unter denen *Penicillium glaucum* und *Hormiscium* gefunden wurden, untersucht. —

Hr. A. Potilizin theilte seine Untersuchungen über die Verdrängung des Chlors durch Brom aus den Chlorverbindungen der Elemente 1., 2., 3., 4. und 8. Gruppe des natürlichen Systems von Mendelejeff mit. Die Operation fand in zugeschmolzenen Glasröhren, aus denen die Luft vorläufig ausgetrieben war und die auf einem Gasofen, in allen Fällen, annähernd bis zu derselben Temperatur (Schmelzp. des Zn) erwärmt wurden, statt. Auf diese Weise hat es sich erwiesen (1. Gesetz), dass die Procente des durch Brom verdrängten Chlors, welche beide in Molekülverhältnissen genommen wurden, bei allen Elementen ein und derselben Gruppe, den Atomgewichten direct proportional sind. So werden aus $NaCl = 7.16$ pCt. (durchschnittlich); aus $KCl = 12.54$ und aus $AgCl = 33.34$ Procente

Cl durch Br verdrängt. Diese Zahlen entsprechen den Atomgewichten genannter Metalle. Dasselbe wird an den Elementen 2. Gruppe wahrgenommen: aus CaCl_2 sind 3.2 pCt. verdrängt worden, aus SrCl_2 — 6.64; aus BaCl_2 — 9.86 pCt.; aus HgCl_2 — 15.16 pCt.; aus PbCl_2 15.64. — Aus der dritten Gruppe wurde nur mit BiCl_3 , aus der 4. mit SnCl_4 und aus der 8. mit Fe_2Cl_6 operirt, wobei 6.12 pCt., 1.88 pCt. und 1.0 pCt. verdrängt wurde. Diese Procente sind beständig für eine gegebene Temperatur und, innerhalb einer gewissen Grenze, unabhängig von der Dauer des Versuches, d. h. es werden dieselben Resultate erhalten, möge der Versuch 2 oder 3 Stunden dauern. In allen Versuchen wurde Br vermittelst des Silbersalzes so bestimmt, dass die Quantität der als Silberverbindung gefällten Haloide für 100 angenommen wurde, weshalb die gefundenen Zahlen auf die Aequivalente bezogen werden müssen.

Berechnet man nun nach dem ersten Gesetze, von den Verdrängungsprozenten eines einwerthigen Elementes z. B. des Na ausgehend, die Verdrängungsprocente für die Aequivalente der Elemente anderer Gruppen, so werden die Zahlen um das sovielfache grösser, als die auf experimentalem Wege erlangten, um das wievelfache das Aequivalent eines gegebenen Elementes geringer, als sein Atomgewicht ist, erhalten. Dividirt man diese Zahlen durch die auf experimentalem Wege erhaltenen, so gelangt man zu Quotienten, welche die Valenz der Elemente ausdrücken. So z. B. lässt sich das Verdrängungspercent für Ca, wenn man sein Aequivalent 20 als ein univalentes Element betrachtet, nach der ersten Regel, auf 6.21, d. h. beinahe zwei Mal so gross, als das entsprechende experimentale Procent 3.2 (6.21:3.2 = 1.9) berechnen. Ebenso können die Verdrängungsprocente für Aequivalente der anderen Elemente der 2. Gruppe berechnet werden:

Ca	Sr	Ba	Hg	Pb
6.21;	13.54;	21.3;	31.13;	32.22.

Dividiren wir dieselben durch die entsprechenden experimentalen Procente, so erhalten wir folgende: 1.9; 2.03; 2.15; 2.05; 2.06 sich der Zahl 2, welche die Werthigkeit dieser Elemente ausdrückt, nähernde Quotienten. Dasselbe wird an den Elementen anderer Gruppen wahrgenommen:

	Bi ^{III}	Sn ^{IV}	Fe ₂ ^{VI}
Berechnete Procente . . .	20.5 ..	8.74 ..	5.87
Quotienten	3.35 ..	4.6 ..	5.87.

Die letzte Zahlenreihe repräsentirt annähernd die Valenzen besagter Elemente.

Um die auf experimentalem Wege für die Aequivalente erhaltenen Verdrängungsprocente auf die Atomgewichte zu beziehen, braucht man nur dieselben mit den entsprechenden Valenzexponenten oder, was dasselbe ist, mit den Verhältnissen der Atomgewichte zu den Aequi-

valenten zu multipliciren. Für die Elemente der 1. Gruppe bleiben, auf diese Weise, dieselben Zahlen, für die der 2. werden doppelt so grosse als die gefundenen erhalten; für die der 3. dreifach u. s. w.

Die so erhaltenen Zahlenwerthe drücken die Mengen des durch Br aus dem Molekül einer gegebenen Chlorverbindung verdrängten Chlors aus. Werden dieselben miteinander verglichen, so gelangen wir zu der Einsicht, dass sie bei den Elementen vom gleichen Atomgewicht in horizontalen Reihen umgekehrt proportional den Valenzen derselben sind. Mit anderen Worten: es nähern sich die durch Multiplication der auf experimentalem Wege gefundenen Verdrängungsprocente mit den Quadraten der Werthigkeiten erhaltenen Producte bei den Elementen vom gleichen Atomgewicht in horizontalen Reihen der Gleichheit. So z. B. ist dieses Produkt für Silber = 33; für das hypothetische Element der 2. Gruppe = $8.25 \times 4 = 33$; in der 4. Gruppe gelangen wir beim Sn, dessen Atomgewicht nicht viel grösser ist, zu der Zahl $1.88 \times 16 = 30$; bei (Fe_2) — 36; beim K = 12.54, beim Ca = $3.2 \times 4 = 12.8$ u. s. f.

Aus den angeführten Resultaten geht also hervor, dass die durch Br aus den Chlorverbindungen verdrängten Procente Cl den Atomgewichten der Elemente innerhalb einer jeden Gruppe des natürlichen Systems direct proportional und dass bei den Elementen horizontaler Reihen die Mengen des aus Chlorverbindungen verdrängten Chlors den Valenzen derselben umgekehrt proportional sind; oder dass die durch Multiplication der auf experimentalem Wege gefundenen Procente mit den Quadraten der Valenzen entstehenden Produkte bei Elementen von gleichem Atomgewichte in horizontalen Reihen sich der Gleichheit nähern. Diese Gesetzmässigkeiten machen es möglich aus dem bekannten Aequivalente eines Elementes sein Atomgewicht wie auch die ihm in dem natürlichen System gebührende Stellung abzuleiten.

Die letztere wird nämlich durch den Kreuzungspunkt der zwei diese Gesetze ausdrückenden geraden Linien bestimmt. Es sei z. B. K das Aequivalent eines Elementes, dessen Atomgewicht unbekannt; aus KCl verdrängt Br ein gewisses Prozent A Chlor. Betrachten wir nun das Element als ein univalentes, so erhalten wir, dem ersten Gesetze zufolge, die Procentzahl B. Der Quotient $\frac{B}{A}$ wird die Werthigkeit oder das Verhältniss des Atomgewichts zum Aequivalenten = C repräsentiren. Das Product BC drückt das Atomgewicht aus. Hr. Potilzin beabsichtigt diese Methode zur Ermittelung von Atomgewichten der Elemente der Ceritgruppe zu verwenden. —

Sitzung der russ. chem. Gesellschaft am 5/17. März 1876.

Hr. E. Wroblewsky theilte die Synthese des symmetrischen Aethyldimethylbenzols mit (siehe diese Ber. IX, 495).

Hr. Menschutkin verliest:

für die HH. F. Wreden und A. Fuchs eine chemische Untersuchung des Mineralwassers und des Salzes aus der Mutterlauge, welche beim Sieden der Soole zurückbleibt, der sogenannten „dreiprozentigen Soljanka“, einer Quelle in Ciechociek. Das Mineralwasser dieser Quelle hat dieselben Bestandtheile und in denselben relativen Mengen, wie die „fünfprozentige Soljanka“ (diese Ber. VII, 1147). Der Unterschied beschränkt sich nur auf eine Verschiedenheit der absoluten Quantitäten der gelösten festen Substanzen, was auf die Gleichartigkeit der geologischen Formationen, welche die Quellen mit Mineralien versorgen, hinweist. Wegen des ausserordentlichen Reichthums an Kochsalz muss das Mineralwasser von Ciechocinek zu den dem Meerwasser nahe stehenden gezählt werden. Sie unterscheiden sich nur darin, dass in dem letzteren die Magnesiumsalze und namentlich das $\text{SO}_4 \text{ Mg}$, welches in den besagten Quellen garnicht zugegen ist, in grösseren Quantitäten vorhanden sind. Alsdann ist das Meerwasser reicher an Gyps und entbehrt vollkommen Ca Cl_2 und Ca CO_3 . —

für Hrn. F. Wreden eine Abhandlung über die Constitution des Naphtalins (diese Ber. IX, 590).

für Hrn. Rimarenko eine Arbeit das β -Chlornaphtalin betreffend. (Diese Ber. IX, 663.)

Die HH. F. Beilstein und A. Kurbatow berichten über das Tetrachlorbenzol (diese Ber. IX, 579).

Hr. N. Menschutkin theilt mit, dass Hr. E. Klimentko die Einwirkung von Br auf die gewöhnliche Milchsäure studirt hat. Die Resultate sind in diesen Berichten IX, 967 mitgetheilt.

N. Hr. Menschutkin berichtet für Hrn. C. O. Cech über Chloralcyanideyanat (diese Ber. VIII, 1175 und IX, 337 und 1020). —

271. Derselbe, aus St. Petersburg, im Juni 1876.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am

25. März 1876.
6. April

Hr. A. Wischnegradski theilt seine Untersuchungen über Amylene verschiedenen Ursprungs mit. Das käufliche, flüssige Amylen wird von der Schwefelsäure nur zur Hälfte gelöst; Wasser und Alkalien führen die hierbei entstehende Amylschwefelsäure in Dimethylaethylcarbinol über. Diese Darstellungsweise des Alkohols ist die ergiebigste.