

einer ausführlichen Abhandlung die Resultate seiner Untersuchungen über die im Seewasser unter verschiedenen Breitengraden und in verschiedenen Tiefen enthaltenen Gase mit und bestätigt die von Jacobsen während der Expedition der Pomerania in der Nordsee erhaltenen Resultate nach jeder Richtung hin. Auch Hr. Tornöe hat gefunden, dass der Sauerstoffgehalt des Seewassers mit zunehmender Tiefe abnimmt bis zu etwa 600 Faden, von da an aber ein wenig zunimmt. So kommen auf 100 Theile Luft auf der Oberfläche im Mittel 35.3 Theile Sauerstoff, bei 100—200 Faden 32.8 Theile Sauerstoff, bei 300—600 Faden 32.5, bei 600—1000 Faden 32.58, bei 1000—1400 Faden 32.78 Theile Sauerstoff. Die Abnahme des Sauerstoffs bei zunehmender Tiefe hat Jacobsen durch den Sauerstoffverbrauch durch das animalische Leben und die Verwesung organischer Stoffe zu erklären gesucht. Die Quantität der im Seewasser enthaltenen Luft nimmt jedoch mit zunehmender Tiefe zu und zwar ist, wenn man die Menge des Stickstoffs als Maass der im Wasser gelösten Luft annimmt, diese Zunahme einfach durch die niedrigere Temperatur des Wassers zu erklären, so dass der grösse Druck durchaus ohne Einfluss ist, wie es bereits von Jacobsen angenommen worden ist. In folgender kleinen Tabeile sind die im Liter Wasser gefundenen Stickstoffmengen in Kubikcentimetern verzeichnet:

Wasser aus der Tiefe in engl. Faden	mittlere Temperatur	Stickstoffgehalt in ccm
0	6.4°	13.07
0—100	2.7	13.98
100—300	1.0	14.15
300—600	— 0.6	14.54
600—1000	— 0.8	14.04
1000—1900	— 1.4	14.38

Die letzten beiden Zahlen sind jedoch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt.

### 371. R. Gerstl, aus London, den 1. Juli.

Die aus meinem jüngsten Briefe Raummangels halber weggelassenen Mittheilungen folgen hier als bündige Auszüge aus den beiden umfangreichen Originalen, von denen namentlich das zweite im *Journal of the Chem. Soc.* mehrere Bogen erfüllen wird.

J. H. Gladstone und A. Tribe, „Ueber das trockene Kupferzinkpaar und analoge Zersetzungsmittel.“ Die Darstellungsmethode dieses elektrolytisch wirkenden Agens wurde von den Verfassern bereits

vor einiger Zeit ausführlich<sup>1)</sup> beschrieben. Um gegenwärtige Mittheilung für sich allein verständlich zu halten, soll das Bereitungsverfahren ganz kurz in Erinnerung gebracht werden. Nachdem das Metall aus einer zweiprozentigen Kupfersulfatlösung auf ein zusammengeknittertes Stück Zinkfolie von bestimmtem Gewicht und bestimmter Oberfläche niedergeschlagen worden ist, wird diese Metallcombination aufeinanderfolgend mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und dann einem Strome von erhitztem Wasserstoff ausgesetzt. Die Gewinnung von Zinkäthyl bei niedriger Temperatur mittelst dieses Kupferzinkpaars ist von den Verfassern schon vor Jahren<sup>2)</sup> bekannt gemacht worden. Nachdem es ihnen nun vor Kurzem gelungen ist, die Methode zu solcher Vollkommenheit zu bringen, dass durch dieselbe 99 pCt. der theoretisch erhaltbaren Menge von Zinkäthyl sich darstellen lassen, stellten sie sich die Aufgabe, diese Metallcombination auf weniger mühsame, weniger Zeit raubende Weise und möglichst billig herzustellen.

Es erschien selbstverständlich, dass die Bereitungsweise einer gründlichen Veränderung unterworfen werden müsste. Nach mehreren misslungenen Versuchen wurde die Vereinigung der zwei Metalle durch Comprimiren von Zinkfolie mit feinvertheiltem Kupfer in einer stählernen Röhre und nachherigem Erhitzen der nur sehr schwach aneinanderadhärienden Metalle in einer Wasserstoffatmosphäre bis zu dem Punkt, wo Zink seinen Aggregatzustand zu ändern beginnt, erreicht. Der Erfolg übertraf die höchsten Erwartungen. Das Zersetzungsvermögen des in dieser Weise hergestellten Kupferzinkelementes ward in der üblichen Weise bestimmt: Beobachtung der Zeit, die zur Umwandlung von 5 ccm Jodäthyl in Zinkäthyl erforderlich ist. Das Erwärmen der mit aufwärtsgekehrtem Kühler versehenen Kölbchen geschah durch Einsenken in auf 90° erwärmtes Wasser. Das Ergebniss in sieben Experimenten war:

No. des Versuches	Gewicht der comprimirten Metalle	Zur vollständigen Umwandlung in Zinkäthyl erforderliche Zeit	
	Zink	Kupfer	
1	9 g	4 g	60 Minuten
2	—	2 -	13 -
3	—	1 -	8 -
4	—	1 -	9 -
5	—	0.5 -	8 -
6	—	0.25 -	14 -
7	—	0.125 -	29 -

Die relative Menge des Kupfers ist, wie ersichtlich, von bedeutendem Einfluss; auch steht wohl die Verschiedenheit der durch die einzelnen Combinationen erhaltenen Resultate in Zusammenhang

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 909.

<sup>2)</sup> Ebendaselbst VI, 200.

mit der Anzahl der Berührungspunkte zwischen den ungleichen Metallen. In eben beschriebener Weise, aber ohne Compression verfertigte Metallpaare entwickelten folgende Thätigkeit:

No. des Versuches	Zink	Kupfer	Zeit
8	9 g	1 g	9 Minuten
9	—	1 -	10 -
10	—	0.5 -	12 -
11	—	0.25 -	19 - .

Für die nächste Versuchsreihe wurde weder Comprimiren noch Erbitzen in Wasserstoff in Anwendung gebracht. Das Erbitzen ward in Gegenwart einer höchst geringen Menge atmosphärischer Luft ausgeführt, und zwar wurde diese Bedingung dadurch erfüllt, dass der Kolben, in dem das Erhitzen vorgenommen wurde, mit einem Korke, durch den eine Capillarröhre ging, verschlossen wurde. Beim Einstellen des Erhitzens ward das äussere Ende der Capillarröhre zugeschmolzen und erst nach gänzlichem Abkühlen des Koltbens und Inhaltes durch Abbrechen geöffnet. Wie die folgenden Zahlen zeigen, war das so bereitete Element bedeutend kräftiger als jenes, das im Wasserstoffstrom erhitzt war.

No. des Versuches	Zink	Kupfer	Zeit
12	9 g	1 g	6 Minuten
13	—	—	7.5 -
14	—	—	7 -
15	—	—	6 - .

Die Bereitungsweise dieser letzteren Kupferzinkcombination mag etwas ausführlicher beschrieben werden. In ein trockenes Kölbcchen werden 9 g grösliche Zinkfeile und 1 g feinvertheiltes Kupfer einge tragen; die Flasche wird mit dem Korke, durch welchen die Capillarröhre geht, geschlossen, gut umgeschüttelt und nachher unter vibrirender Bewegung horizontal in eine mässig heisse Bunsenflamme gehalten. Das Erwärmen wird eingestellt, sobald die Zinkfeilspähne ihre Form zu verlieren und gelblich zu werden anfangen; ein kräftiges Umschütteln vor dem Zurückziehen aus der Flamme und ein einige Sekunden fortgesetztes Umschwenken bringen die Operation zu Ende.

Die Metallcombination erscheint beim gelungenen Versuch als eine Masse dunkelgrauer, nicht metallisch glänzender Körner. Zeigt das Zink die ursprüngliche Form der Feilspähne, so war das Erbitzen nicht hinreichend; erscheint anderseits die Masse gelblich und wie halbgeschmolzenes Schrot, so hat Ueberhitzung stattgefunden. Die Feilspähne wurden durch eine rauhe Feile aus dem gewöhnlichen im Handel vorkommenden Zink, und das Kupfer durch Reduciren von Kupferoxydul mittelst Wasserstoffs bereitet.

Obgleich des Gelingen der Versuche im Kleinen vollkommen zur Vermuthung berechtigte, dass sowohl die Herstellung des Metallpaars als auch die Gewinnung des Zinkäthyls im grösseren Massstabe recht thunlich wäre, so schien es doch wünschenswerth, die Richtigkeit dieser Ansicht practisch zu prüfen. Es wurden 90 g Zink und 10 g Kupfer in einer Operation, die 5 Minuten währte, behandelt. Mit dem Combinationsprodukte wurden 87 g Jodaethyl in vorherbeschriebener Weise auf 90° erwärmt; die Reaction war in 15 Minuten beendigt. Durch Destillation bei 160° im Wasserstoffstrome wurden 31 g Zinkäthyl erhalten, das ist 90.4 pCt. der theoretisch gewinnbaren Menge.

Die Verfasser gehen dann über zu allgemeinen Betrachtungen über diese von ihnen vor einigen Jahren entdeckte und seither in den mannigfältigsten Richtungen untersuchte Metallcombination.. Sie ertheilten derselben die Benennung Kupferzinkpaar und verbleiben bei dieser Bezeichnung, da sie die Wirkung in der That als von gleicher Natur mit der des elektrischen Stromes ansehen: Zwei mit einander verbundene Metalle in einer zersetzbaren Flüssigkeit, mit dem einzigen Unterschiede, dass statt eines Plattenpaars oder mehrerer, Myriaden derselben, die gleichzeitig eine ununterbrochene Kette bilden, vorhanden sind. Hierzu kommt noch der bedeutende Vortheil, dass der Widerstand der Flüssigkeit in Folge der unmittelbaren Berühring mit den zerlegenden Metallen auf ein Minium reducirt wird.

Natürlich drängte sich leicht die Frage auf, ob eine Combination von Metallen, die in der Spannungsreihe weiter als Kupfer und Zink auseinanderstehen, grössere Wirkung besässe. Versuche mit auf Ziu abgelagertem Platin bejahten diese Frage. Auch fand sich, dass die Temperatur von einem Einfluss auf die Grösse des Resultates ist, und zwar, dass bei Zunahme der Temperatur bis 100° die Ausbeute an Zinkäthyl stieg.

Im Ganzen genommen aber hängt die Bildung eines guten Metallpaars noch von andern Bedingungen, als der Electromotivkraft der betreffenden Metalle ab. Ein sehr wesentliches Erforderniss ist, dass das positive Metall möglichst dicht dem Zink anliege, und in diesem Punkte werden Gold, Silber und Platin von Kupfer übertroffen. Andrerseits jedoch wirkt die kräftige Combination, die auf dem Wege des Niederschlages gebildet wird, so rasch auf das Wasser der Lösung, dass das Zink sich, bevor es ausgewaschen werden kann, rasch oxydirt.

In der eben beschriebenen trocknen Bereitungsart ist dieser Uebelstand ausgeschlossen und es erschien somit der Untersuchung werth, ob nicht eine kräftigere Combination als die von Kupfer und Zink herstellbar wäre. Eine solche von Zink und Silber gab nahe so gute, zuweilen sogar bessere Resultate als das Kupferzinkpaar. Die Vereinigung von Platin mit Zink fand, bevor noch das Zink erweichte, plötzlich statt. Natürlich war dies eine Legirung und die geringen

Ergebnisse mit derselben waren von Vornherein zu erwarten. Ganz gleich war das Verhalten von Palladium und nicht viel gelungener war der Versuch, ein Goldzinklement herzustellen; im letztern Falle gab es wohl keine Inflagration, allein das Aussehen der Masse unter dem Mikroskop liess keinen Zweifel darüber, dass dieselbe gleichfalls eine Legirung war. Magnesium und Platin gaben ein gutes Paar, doch nur bei Darstellung auf nassem Wege; durch Erhitzen können die beiden Metalle nicht gehörig vereinigt werden, weil das Magnesium in mässiger Hitze nicht erweicht.

Es wurde vorhin erwähnt, dass wenn das Erhitzen der Mischung von Zink und Kupfer bis zur Entstehung der Legirung gegangen war, das Produkt electrolytisch wirkungslos ist. Ein besonderer Versuch mit Messingfeilspählen — aus käuflichem Messing — lieferte weitere Bestätigung jener Thatsache. Wurden aber diesen Messingfeilspählen solche von Zink beigemengt, so ergaben sich recht zufriedenstellende Zersetzungsergebnisse. Endlich wurde versucht, Zink und Kohle mit einander zu combiniren, allein die beiden Substanzen verriethen nicht eine Spur von Affinität zu einander.

Es ist weiter oben bemerkt worden, dass ein Kupferzinkpaar, welches im Gange der Herstellung in Gegenwart von wenig Luft erhitzt worden war, besonders kräftig wirkt. Behufs Verständnisses dieser Eigenthümlichkeit mag daran erinnert werden, dass die dünne Oxydschicht auf den Kupferplatten alter Batterien der Wirkungsfähigkeit derselben entschieden zum Vortheil gereicht. Ferner hat, wie bekannt, W. Thomson nachgewiesen, dass eine theilweise Oxydation des Kupfers den Potentialunterschied zwischen diesem und Zink erhöht. Diese Thatsachen veranlassten die Verfasser, geradezu Kupferoxydul, ja selbst Oxyd, als negatives Element zu versuchen. Die erstere Sauerstoffverbindung wurde durch Fällung mittelst Glucose aus dem Sulfat erhalten. Mehrere Experimente mit beiden Arten von Combinationen erwiesen, dass das Zersetzungsermögen derselben sich nur wenig von dem des Kupferzinkpaars unterscheidet. Die Resultate werden aber bedeutend modifizirt durch Variiren in der bei der Umwandlung des Jodaethyls in Zinkaethyl angewandten Temperatur; so war z. B. die Ueberführung einer gewissen Menge von Jodäthyl mittelst des Kupferzinkpaars bei  $54^{\circ}$  in ungefähr einer Stunde vollständig zu Ende, während in einem Parallelexperiment mit Kupferoxyd die Umwandlung in derselben Zeit nur in äusserst geringem Maasse fortgeschritten war.

Aus den bisherigen vergleichenden Untersuchungen ergiebt sich somit, dass unter allen Metallcombinationen das in der vorstehend beschriebenen Weise bereitete Kupferzinkpaar die empfehlenswerthest ist.

H. T. Brown und J. Heron, „Beiträge zur Kenntniss der Stärke und der Umwandlungen derselben“. In den folgend beschriebenen

Experimenten diente gut gewaschene und gereinigte Kartoffelstärke als Uutersuchungsmaterial, und wässriger Malzauszug (erhalten durch Behandeln von 100 g feinwerthem, lichtfarbigen Malz mit 250 g Wasser und nachheriges Filtriren) wurde als Umwandlungsgens benutzt. Die Verwendung dieses Extractes ist dem der Malzdiastase entschieden vorzuziehen, aus dem Grunde, weil die letztere aus so mannigfachen Körpern, oder doch immerhin mannigfachen Modificationen eines Körpers besteht. Die Stärke wurde in allen Fällen mit heissen Wasser zu einem gleichförmigen Kleister angerührt und auf die für das Experiment erwünschte Temperatur abkühlen gelassen.

Nach Vollendung des Umwandlungsprocesses wurde das Volum der erhaltenen Flüssigkeit sorgfältig gemessen; die Menge der in derselben enthaltenen festen Bestandtheile bestimmt, ebenso die Drehkraft und die Grösse des Vermögens Kupfer zu reducirende derselben, und diese Werthe wurden, auf den gebrauchten Malzextract bezogen, verbessert. Die Correctionswerthe ergaben sich aus dem Vergleiche mit den Zahlen, die in einem in jeder Beziehung gleichbedingten Parallelversuche mit einem zweiten Muster Malzauszug erhalten wurden. Diese letztere Vorsicht wird durch die bedeutenden Aenderungen, welche die Zusammensetzung des Extractes im Gange der Digerirung erleidet, unerlässlich gemacht.

Die Gesamtmenge der fixen Bestandtheile wurde nothwendigerweise stets vom spec. Gewicht abgeleitet, wobei die Zahl 3.86 als constanter Theiler gebraucht ward. Dieser Werth ist vollkommen richtig für Zuckerlösungen von gewissem spec. Gewichte, nicht aber für die Kohlenhydrate der Stärke; da aber die Löslichkeitsdichten von keinem dieser Kohlenhydrate bisher bestimmt worden sind, so ward in der Berechnung des Drehvermögens und der Kupfer reducirenden Fähigkeit von jener Zahl Gebrauch gemacht, was ja zuletzt, wo alle Werthe auf Procante reducirt wurden, auf dasselbe hinauslief.

Die zahlreichen Einzelversuche über die Umwandlungen der Stärke schlossen solche über den Einfluss wechselnder Temperatur ein und die Ergebnisse führten zur folgenden Schlussfolgerung: „Erbält man durch Einwirkung gleicher Mengen Malzauszug auf gleiche Mengen Stärke je nach der beim Versuche beobachteten Temperatur zwei verschiedene Umwandlungsergebnisse, so werden diese in allen Beziehungen einander gleich sein, vorausgesetzt, der angewandte Malzauszug war einige Minuten demselben Hitzegrade oder vielleicht einem noch höhern ausgesetzt, als jene der beiden Stärkekleister, deren Umwandlung bei der höhern der zwei Temperaturen stattgefunden hat.“

Wo es erforderlich war, dem Zersetzungspocess in irgend einem Stadium plötzlich Einhalt zu thun, wurde Salicylsäure mit bestem Erfolge benutzt.

Die spec. Drehvermögen sind in allen Fällen durch das Symbol  $[\alpha]_{\text{r}, 3.86}$  und die Kupferreduktionskraft durch  $K_{3.86}$  dargestellt. Die von den Verfassern erhaltenen und näher studirten Umwandlungsprodukte sind in der Ordnung ihrer Entstehung:

Ordnungszahl der Umwandlung	$[\alpha]_{\text{r}, 3.86}$	$K_{3.86}$	Entstandenes
Lösliche Stärke	216.0°	—	Dextrin
1.	209.0°	6.4	Erythrodextrin $\alpha$
2.	202.2°	12.7	- $\beta$
3.	195.4°	18.9	Achroodextrin $\alpha$
4.	188.7°	25.2	- $\beta$
5.	182.1°	31.3	- $\gamma$
6.	175.6°	37.3	- $\delta$
7.	169.0°	43.3	- $\epsilon$
8.	162.6°	49.3	- $\zeta$
9.	156.3°	55.1	- $\eta$
Maltose	150.0°	61.0	—

Die Existenz der Umwandlungskörper 2., 3., 4. und 8. halten die Verfasser über jeden Zweifel sicher; die von 5. und 6. schliessen sie aus mehreren Andeutungen.

In dieser Reihe folgen die Werthe für das Drehvermögen und die kupferreducirende Fähigkeit mit solcher Regelmässigkeit aufeinander, dass die Annahme, Stärke liefere ausschliesslich nur Dextrin und Maltose, grosse Unterstützung gewinnt.

Werden die Abkömmlinge, deren vereinigte optische Wirksamkeit höher als 162.5° ist, mit wenig ungekochtem Malzauszug bei 50—60° behandelt, so fällt nicht allmälig, sondern ganz plötzlich, das Drehvermögen auf 162.5°. Diese Thatsache erklärt sich nur durch die Vermuthung, dass die verschiedenen Umwandlungskörper nicht identische, sondern polymere Substanzen sind. Die Körper mit höherem Drehvermögen sind von grösserer Complexität in ihrer Zusammensetzung, als die mit niedrigerem, und diese entstehen aus erstern durch eine theilweise mit der Ausscheidung von Maltose endigenden Entwässerung<sup>1)</sup>). Als die wahrscheinlichste Formel der löslichen Stärke nehmen die Verfasser  $10 \text{ C}_{12} \text{ H}_{20} \text{ O}_{10}$  an.

Dextrose findet sich nicht unter den mittelst Malzauszug aus Stärke hergeleiteten Abkömmlingen; gleichviel, wie lange man auch mit dem Digeriren fortfährt, hört die Entwässerung mit der vollen-deten Umwandlung der Stärke in Maltose auf.

Die diastatische Wirksamkeit des Malzextractes wird von den Verfassern als eine den gerinnbaren Albuminoiden desselben zuge-

<sup>1)</sup> Die Verfasser fügen dieser Speculation die Bemerkung an, dass, seitdem sie zu derselben gekommen sind, Musculus und Gruber die gleiche Ansicht ausgesprochen hätten.

hörende eigenthümliche Kraft angegeben und gründen sie ihre Ansicht grösstenteils auf die folgende Betrachtung.

Jeder Stufe in der durch Wärme hervorgerufenen Gerinnung des Malzauszugs entspricht eine gewisse Modification des Umwandlungsvermögens, und werden umgekehrt Änderungen in dieser letztern Beziehung immer von Coagulation der Eiweissstoffe begleitet.

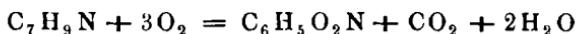
Die das diastatische Vermögen des Malzauszugs zerstörende Temperatur ist nahezu dieselbe, als die, bei welcher alle gerinnbaren Eiweisskörper sich ausscheiden.

Malzextract, das durch eine unglasirte Thonplatte filtrirt worden war, ist ohne alle diastatische Wirkung, und erweist sich bei näherer Untersuchung frei von allen gerinnbaren Eiweisskörpern.

### 372. G. Wagner, aus St. Petersburg, d. 30. Juni 11. Juli 1879.

Sitzung der chemischen Section der russischen physico-chemischen Gesellschaft am 3/15. Mai 1879.

Hr. A. Wischnogradsky verliest eine vorläufige Mittheilung „über einige Derivate des Cinchonins“. In der vorjährigen Publication der H.H. Butlerow und Wischnogradsky (diese Berichte XI, 1253) war angegeben, dass Cinchonin unter gewissen (nicht näher angegebenen) Bedingungen durch Alkali in Chinolin und eine feste Verbindung, welche ihnen in eine andere flüchtige Base und fette Säuren zu zerlegen gelungen ist, gespalten wird. Die zuletzt erwähnte, flüchtige Base hat Hr. Wischnogradsky jetzt einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Sie ist in reinem Zustande eine farblose, schwer in Wasser lösliche und nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, welche constant bei 166° siedet und die Zusammensetzung C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N hat. Die entsprechende Platinchloridverbindung krystallisiert in grossen, rhombischen, orangerothen Platten. Das Sublimatdoppel-salz stellt lange, nadelförmige, farblose Prismen dar. Von einer 30 prozentigen Chromsäurelösung wird die Base in Gegenwart von Schwefelsäure ziemlich energisch angegriffen. Die Oxydationsprodukte bestehen aus Kohlensäure, Ameisensäure und einer stickstoffhaltigen, mit Laiblin's Nicotin- oder Monocarbopyridensäure identischen Verbindung. Demnach verläuft die Oxydation der Base gemäss der Gleichung:



und die Base ist als Aethylpyridin aufzufassen. Ob letzteres identisch oder bloss isomer mit Anderson's Lutidin ist, bleibt vorerst unentschieden. Ausserdem hat Hr. Wischnogradsky Versuche, welche auf die Erforschung der Chinolinstructur gerichtet waren, angestellt.