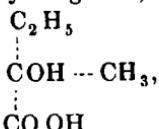


**386. W. von Miller: Ueber Hydroxyäthylmethylessigsäure.**  
 (Eingegangen am 28. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da ich es früher für möglich hielt, dass die Neubauer'sche Angelicäsäure aus der in der Valeriansäure aus Gährungsmethylalkohol neben der Isobutylameisensäure enthaltenen Aethylmethylessigsäure entstanden sei, so hatte ich mir diese letztere Säure nach der Methode von Sauer (Ann. Chem. Pharm. 188, 257) dargestellt, um sie ebenfalls mit übermangansaurem Kali zu oxydiren.

Ich führte die Oxydation unter den gleichen Verhältnissen, wie bei der Isobutylameisensäure aus. Nach sorgfältiger Reinigung hinterblieb die Hydroxysäure als Syrup, der indess über Schwefelsäure im Vacuum bald krystallinisch erstarnte. Diese Säure fand ich nach genauer Vergleichung sowohl der Säure selbst als ihrer Salze identisch mit der  $\alpha$ -Hydroxyäthylmethylessigsäure,



die ich mir nach den Angaben von Frankland und Dupper (Ann. Chem. Pharm. 136, 9) dargestellt hatte. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt übrigens nicht bei  $63^{\circ}$ , wie diese Forscher angeben, sondern bei  $68^{\circ}$ .

Neben dieser Säure konnte ich keine weitere Hydroxysäure nachweisen.

Bei der Destillation dieser Säure mit Schwefelsäure entstand keine Methylkrotonsäure, sondern es fand Zersetzung nach anderer Richtung statt, wohl aber ging ein Theil der Hydroxysäure bei gesteigerter Temperatur unzersetzt über.

Die ausführliche Beschreibung meiner Versuche werde ich demnächst in den Annalen folgen lassen.

München, Erlenmeyer's Laboratorium.

**387. K. Birnbaum: Ueber ein neues Salz einer Iridumbase.**  
 [Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]  
 (Eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die meisten Untersuchungen über Iridumbasen stammen aus einer Zeit, in der man dieses Metall noch nicht ganz rein in Händen hatte. Abgesehen von den Salzen, welche Skoblikoff<sup>1)</sup> darstellte und die sich von dem in reinem Zustande noch nicht bekannten Iridiumchlorür ableiten, ist man für die übrigen derartigen Verbin-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 84, 275.

dungen kaum im Stande, eine Constitutionsformel aufzustellen. Es scheint mir von Wichtigkeit, die Chemie der Iridumbasen neu zu bearbeiten; als erstes Resultat solcher Studien veröffentliche ich vorliegende Abhandlung.

Als Ausgangspunkt für meine Untersuchung nahm ich das Doppelsalz von schwefligsaurem Iridiumsesquioxyd mit Natriumsulfit, welches ich früher<sup>1)</sup> beschrieb. Ich wählte dieses Salz, weil es sich wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht in reinem Zustande darstellen lässt.

Ich versuchte durch Abrauchen dieses Doppelsulfites mit Salzsäure die schweflige Säure auszutreiben und reine Chlorverbindungen in Lösung zu bringen. In der That entwich schweflige Säure, als das Salz mit concentrirter Salzsäure in einer Kohlensäureatmosphäre gekocht wurde. Die Krystalle der ursprünglichen Substanz lösten sich auf, die Flüssigkeit färbte sich roth. Farblose Krystalle, welche sich dabei abschieden, bestanden aus Chlornatrium. Wiederholt wurde die abgerauchte Salzsäure durch eine neue Menge ersetzt, bis keine Veränderung an dem Inhalte des Kölbchens mehr zu bemerken war.

In die so hergestellte rothe Flüssigkeit wurde nach dem Abköhlen Ammoniak eingeleitet bis zur Sättigung. Dadurch wurde ein von einzelnen rothen Punkten durchsetzter, hellgelblichweisser, kristallinischer Niederschlag erzeugt, die Flüssigkeit nahm eine gelbe Farbe an. Das abgeschiedene Krystallpulver wurde mit gesättigtem, wässrigen Ammoniak gewaschen und dann aus Wasser umkristallisiert. Im Wasser löste sich die Masse beim gelinden Erwärmen ziemlich leicht auf. Aus dieser Lösung schieden sich beim langsamem Verdunsten über Schwefelsäure oder besser, wenn man sie unter eine Glocke neben einer gesättigten, wässrigen Lösung von Ammoniak aufstellte, farblose, stark glänzende Krystalle aus, die bei der letzten Art der Kristallisation bis zu 2—3 mm Länge erhalten wurden. Sie besaßen die Form von sehr spitzen Rhomboëdern. Aus der Mutterlauge kamen nachher gelb gefärbte Krytralle. In diesen gelang es Chlor und schweflige Säure neben Iridium und Ammoniak nachzuweisen, die von ihnen erhaltene Menge war aber zu gering, um eine quantitative Analyse damit durchzuführen zu können.

Trotz des wiederholten Abrauchens mit concentrirter Salzsäure war es also nicht gelungen, die schweflige Säure ganz zu verdrängen. Es bilden sich hier sehr complicirt zusammengesetzte Verbindungen, wie sie Claus<sup>2)</sup> und in neuerer Zeit auf meine Veranlassung K. Seubert<sup>3)</sup> untersuchte. Fügt man zu der oben erwähnten, durch Einwirkung von Salzsäure auf das ursprüngliche Sulfit erhaltenen rothen Flüssigkeit, wenig Ammoniak, bis zur Neutralisation, so scheiden sich

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 136, 183.

<sup>2)</sup> J. pr. Chem. 42, 348.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XI, 1761.

nach kurzer Zeit Krusten von schön roth gefärbten Krystallen aus, die vollständig das Aussehen besitzen von den von Seubert bearbeiteten Combinationen. Man scheint so leichter zu diesen Salzen zu kommen, als durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Iridiumsalmiak. Mit dem Studium dieser Verbindungen, zu denen offenbar auch die oben erwähnten, gelben Krystalle gehören, bin ich noch beschäftigt. Hier will ich nur berichten über die Zusammensetzung der farblosen Rhomboëder.

Die farblosen Krystalle behalten an der Luft ihren Glanz, über Schwefelsäure verwittern sie. Sie erwiesen sich als ganz frei von Chlor, sie enthielten als sauren Bestandtheil allein schweflige Säure.

0.550 g der lufttrocknen Substanz verloren bei 100° 0.078 g  
 = 14.19 pCt. Wasser,

0.550 g der lufttrocknen Substanz gaben 0.6091 g BaSO<sub>4</sub>  
 $= 0.210 \text{ g SO}_3 = 38.18 \text{ pCt.}$

0.550 g der lufttrocknen Substanz gaben 0.1654 g Jr = 30.07 pCt.,  
 0.590 g der lufttrocknen Substanz gaben 0.1762 g Jr = 29.86 pCt.,

0.590 g der lufttrocknen Substanz gaben 0.0665 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

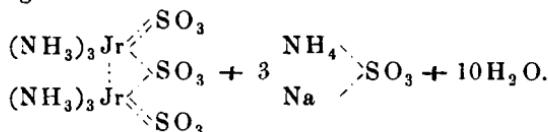
$$= 0.0305 \text{ g Na} = 5.18 \text{ pCt.},$$

0.3854 g der lufttrocknen Substanz gaben 0.0477 g  $\text{NH}_3$   $\equiv$  12.3 pCt. Aus dieser Zahl und den entsprechenden Atomgewichten erhält man:

Aus diesen Zahlen berechnet sich das Atomverhältniss  
 $3 \text{Li} : 2 \text{N}_2 : 2 \text{NH}_3 : 3/2 \text{O}_2 : 10 \text{H}_2 \text{O}$

$$2\text{Jr:} 3\text{Na:} 9\text{NH}_3: 6\text{SO}_3: 10\text{H}_2\text{O.}$$

Es ist nicht möglich, dass hier ein einfaches Doppelsalz von Sulfiten vorliegt, die sechs Moleküle der schwefligen Säure wären nicht im Stande, die Affinitäten des Iridiums, Natriums und des Ammoniaks zu sättigen. Man wird zu der Annahme geführt, dass hier das Sulfit eines Iridammoniums vorliegt, welches an 2 Atome Iridium 6 Moleküle Ammoniak gebunden enthält. Die Constitution der Verbindung würde demnach folgende sein:



	Berechnet		Gefunden		
Jr	385.48	30.3	30.07	29.86	—
6 NH <sub>3</sub>	102	8.02}	—	—	12.3
3 NH <sub>4</sub>	54	4.25}	—	—	—
3 Na	69	5.4	—	—	—
6 SO <sub>3</sub>	480	37.8	38.18	—	—
10 H <sub>2</sub> O	180	14.2	14.19	—	—
	1270.48	99.97			

Die ursprüngliche Substanz,  $\text{Jr}_2(\text{SO}_3)_3 \leftarrow 3\text{Na}_2\text{SO}_3$ , ist also durch die Einwirkung der Salzsäure nur in soweit verändert, dass

das neutrale Natriumsulfat in saures verwandelt wurde. Durch Zusatz von Ammoniak ist dann dieses saure Salz neutralisiert, zugleich hat sich dabei aber Ammoniak an Iridium gelagert, so dass die schweflige Säure mit dem Iridammonium  $[(\text{NH}_3)_6 \text{Ir}_2]$  in Verbindung trat.

Herr Dr. L. Wulff hatte die Freundlichkeit, die Krystallform der farblosen Verbindung näher zu untersuchen und theilte mir mit, dass dieselbe aus Rhomboëdern besteht, deren Polkantenwinkel  $66^\circ 30'$  betragen, während die Flächen an den Mittelkanten einen Winkel von  $113^\circ 30'$  mit einander bilden. An einigen Individuen waren die Spitzen der Rhomboëder durch die Endflächen abgeschnitten, so dass die Krystalle den Habitus von sechseitigen Säulen erhielten. Die meisten Flächen der Rhomboëder waren schwach concav.

Karlsruhe, im Juli 1879.

**388. K. Birnbaum und M. Mahn:** Ueber das Verhalten des wasserfreien Calciumoxyds gegen Kohlensäureanhydrid.  
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]  
(Eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist bekannt, dass trocknes Calciumoxyd und trocknes Kohlensäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander reagiren, dass aber diese beiden Substanzen sich bei höherer Temperatur mit einander zu verbinden in Stande sind. So hat A. Petzhold<sup>1)</sup> beobachtet, dass wasserfreier Kalk im trocknen Kohlensäurestrom auf Weissgluth erhitzt, Kohlensäure absorbiert; so hat A. R. Schulatschenko<sup>2)</sup> festgestellt, dass trocknes Calciumoxyd bei Temperaturen, welche mit dem Quecksilberthermometer beobachtet werden können (bis  $360^\circ \text{C}.$ ), trockne Kohlensäure nicht aufnimmt. Dagegen fand H. Rose<sup>3)</sup>, dass der wasserfreie Kalk noch weit unter der Rothgluth trockne Kohlensäure bindet, indessen nicht ganz bis zur Bildung des gesättigten Salzes. A. Vogel<sup>4)</sup> beobachtete, dass Calciumoxyd beim Glühen über der einfachen Weinsteinstlampe etwas mehr als  $\frac{1}{2}$  Aequivalent Kohlensäureanhydrid aufzunehmen im Stande sei. Auch H. Debray<sup>5)</sup> fand, dass Kalk erst bei dunkler Rothgluth beginnt, Kohlensäureanhydrid zu absorbiren. Er neigt der Ansicht zu, dass der Kalk bei Ueberschuss von Kohlendioxyd und bei genügendem Druck sich mit diesem vollständig sättige. Während durch diese Arbeiten bewiesen ist, dass Kalk und Kohlensäureanhydrid nahe unter der Rothgluth sich mit

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [1] 17, 464.

<sup>2)</sup> Dingl. p. J. 205, 345.

<sup>3)</sup> Poggend. Ann. 86, 280.

<sup>4)</sup> Jahresber. f. Chem. 1858, 126.

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1867, 302.