

## 439. C. W. Blomstrand, aus Lund, im Juli 1879.

Dass es auch für unsere Chemiker immer mehr zur Regel wird, die Hauptergebnisse ihrer Untersuchungen den Berichten selbst mitzutheilen, möchte vielleicht einigermaassen die Verzögerung meines üblichen Berichtes entschuldigen.

Als von den Verfassern selbst mitgetheilt oder auch aus anderen deutschen Zeitschriften in die Berichte übergegangen wären zunächst folgende Abhandlungen zu erwähnen:

A. Atterberg: „Die Terpene des schwedischen Holztheers“ und „Ueber die Zersetzung des Holztheers durch Glühhitze“ (Öfvers. af Vet. Ak<sup>s</sup>. Förhandl.).

L. F. Nilsson: „Ueber Bunsen's Methode zur Scheidung des Arsens und Antimons“ (l. c.) und gemeinschaftlich mit C. Petersson: „Ueber die specifische Wärme des Berylliums“ (l. c.) und „Ueber die Darstellung und Valenz des Berylliums“ (Acta Soc. Upsal.).

A. Atterberg und A. Widman: „Ueber Gammachlornaphtalin und Derivate“ (l. c.).

F. M. Jörgensen: „Ueber Brompurpureosalze“ (Danske Vid. Selsk. Förhandl., deutsch im Journ. f. pr. Ch.).

Tb. Thomsen: „Ueber die Zusammensetzung des Holzes“ (l. c.).

Guldberg und P. Waage: „Ueber die chemische Affinität“ (Norske Vid. Selsk. Förh., auch Journ. f. pr. Ch.)

Die in diesem Jahre von L. F. Nilsson gemachte interessante Entdeckung des neuen Erdmetalles, des Scandiums, zählt auch zu dem schon unmittelbar den Berichten Mitgetheilten (diese Berichte XII, 550).

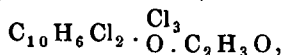
Ich gehe jetzt zu dem früher nicht Mitgetheilten über, und bitte um Entschuldigung, wenn möglicherweise etwas von dem im Folgenden von mir Angeführten schon in irgend einer Weise in diesen Berichten vorgekommen sein sollte.

Den früher erwähnten Arbeiten schwedischer Chemiker über das Naphtalin schliessen sich folgende Untersuchungen, welche sämmtlich in „Öfvers. af Sv. Vet. Ak<sup>s</sup>. Förh.“ mitgetheilt sind, an.

O. Widman: „Ueber die Einwirkung von Chlor auf Chlornaphtalin“ und „Ueber Nitroderivate von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bichlornaphtalin“<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Ich habe mir erlaubt, in sofern die Benennungsweise zu verändern, als ich zur Bezeichnung der Zweiheit die Vorsilbe Bi- statt Di- benutzt habe (wie Bi- statt Dichlornaphtalin). Das jetzt gewöhnliche Di- ist natürlich neben Mono- und Tri- sprachlich richtiger. In der Chemie aber, welche ganz wie die übrigen Naturwissenschaften neben und unter einander die griechische und lateinische Sprache zu Hülfe nimmt, ist es allerdings viel wichtiger, chemisch als sprachlich consequent zu bleiben. Die Zweckmässigkeit ist in solchen Fällen viel wichtiger als die Sprachcorrectheit. Berzelius, der Meister aller Zeiten in der chemischen Nomenclatur, schrieb Bioxyde und Trioxyde (nicht Bi- und Ter- oder Di- und Tri-, wie man es jetzt

Die Versuche mit Chlor wurden mit einem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mono- und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bichlornaphtalin angestellt. Es zeigte sich überhaupt, dass vorzüglich unter Aufnahme von 4 At. Chlor Tetrachloride entstehen, die ihrerseits mit Kali entsprechende, höhere Chlornaphtaline geben. Z. B. entsteht aus  $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Cl, neben C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> von Schmelzp. 67°, ein bei 131.5° schmelzendes C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Cl.Cl<sub>4</sub>, aus  $\beta$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Cl ein öliges, und aus dem Tetrachlorid, das bei 81° schmilzt, ein bei etwa 140° schmelzendes Trichlornaphtalin. Wird  $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Cl, so wie nach besonderen Versuchen das Naphtalin selbst, in Eisessiglösung mit Chlor behandelt, so entsteht neben reinen Chlorderivaten auch ein bei 195° schmelzender Körper, der, seinem Verhalten zu Kali so wie der Analyse entsprechend, als Acetochlorid,



aufgefasst wird. — Von  $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> wurde in reinem Zustande nur ein bei 178° schmelzendes Trinitroderivat, von der  $\beta$ -Verbindung bei 92° und 158° schmelzende Mono- und Binitroderivate erhalten.

P. T. Cleve: „Einige Derivate von  $\eta$ -Bichlornaphtalin“ und „Ueber  $\delta$ -Nitronaphtalinsulfonsäure und  $\delta$ -Bichlornaphtalin“.

Die aus dem  $\eta$ -C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, Schmelzp. 48°, hergeleiteten Körper sind das Mononitro- und Amidderivat, und bei starker Erhitzung mit Phosphorpentachlorid ein fünftes Trichlornaphtalin ( $\epsilon$ ) von 65° Schmelzpunkt. — Die fragliche, neben der  $\beta$ -Säure (vgl. diese Berichte X, 1723) entstehende Nitrosulfonsäure ist mit Hülfe der Schwerlöslichkeit des Chlorides in Schwefelkohlenstoff rein dargestellt. Die Salze krystallisiren gut, das Chlorid schmilzt bei 169°, das Amid bei 216°, der Aethyläther bei 108°.

corrigirt hat). Von neueren Verfassern nenne ich nur Limpricht, der in seinem Lehrbuche der organischen Chemie immer noch Bi- neben Tri- schrieb (z. B. Bi- und Trimethylamin), ohne in irgend einer Weise die Brauchbarkeit des seiner Zeit so hoch geschätzten Handbuches zu verringern. — Ich bin meistentheils zum Bi- zurückgekehrt, weil ich eben darin einen grossen Vortheil finde, dass zwei Ausdrücke zu Gebote stehen, deren jeder seine Bedeutung haben kann.

Ich bezeichne also mit Bi- das gewöhnliche „zwei Mal“, früher Alles, was man zu bezeichnen hatte, mit Di- dagegen zwei zu einem neuen Ganzen vereinigte, eine früher kaum erkannte Verbindungsart, für welche eine scharfe Bezeichnung immer nöthiger wird. (Die alten Doppelatome wurden nicht wörtlich, nur beim Schreiben durch den Strich bezeichnet.)

Wenn wir also Diphenylamin und Biphenylamin in diesem Sinne sagen, so wissen wir ohne Weiteres, dass es sich dabei um ganz verschiedene Körper (C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>2</sub> und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH) handelt. Sagen wir Dimethyl und Bimethylamin, so können wir nicht verleitet werden, dieses für ein Derivat von jenem zu nehmen, wie es bei den Namen Dimethyl und Dimethylamin leicht vorkommen konnte. Kaliumdichromat oder -diglycolat und Kaliumbioxalat bezeichnen saure Salze ganz verschiedener Art (Salze der Dichromsäure und Diglycolsäure und von der gewöhnlichen Oxalsäure, wenn auch letzteres jetzt besser in anderer Weise bezeichnet werden kann). Diplatindiammin deutet auf Bindung im Radicale in doppelter Weise u. s. w.

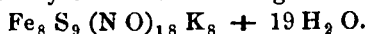
S. Jolin: „Ueber einige Bromderivate des Naphtalins“ (l. c. I. aber vollständiger in Acta Soc. Scient. Upsal.).

Nach drei verschiedenen Methoden dargestellt — direct aus Naphtalin mit Brom und durch Zersetzung von Nitro- oder Sulfonderivaten desselben mittelst Phosphorpentabromid — finden sich folgende Verbindungen genauer untersucht und beschrieben, nämlich das gewöhnliche, flüssige Mono-, fünf Bibromnaphtaline von 61 (statt 71—76), 81, 129, 140.5, 159.5° Schmelzpunkt (die zwei letzteren neu) und endlich zwei neue Tribromnaphtaline, bei 85 und 86.5° schmelzend. Ein näheres Eingehen auf die experimentellen so wie theoretischen Details kann um so eher vermieden werden, weil die Abhandlung schon im Originale deutsch vorliegt.

J. O. Rosenberg: „Ueber die Nitrososchwefeleisenverbindungen und ihr Verhalten zu den Nitroprussiden“, (ebenfalls Öfv. af Vet. Ak. Förhandl.).

Ich habe früher (diese Berichte III, 312) von der älteren Arbeit Rosenberg's über diesen misslichen Gegenstand berichtet. Die Resultate, zu denen er bei möglichst sorgfältiger Analyse gelangt war, wichen sehr bedeutend von denjenigen seiner Vorgänger (Roussin und Porczinsky) ab, ohne jede Möglichkeit bei dem damaligen Stand der Dinge, die Widersprüche zu erklären, geschweige denn eine rationelle Deutung dieser eigenthümlichen Körper zu geben. Verfasser hat nun die Untersuchung wieder in Angriff genommen, und ist bis jetzt wenigstens so weit gekommen, dass er feste Anhaltspunkte gewonnen hat, sowohl zur besseren Aufklärung des früher Bekannten, wie zu sehr wesentlicher Erweiterung des Untersuchungsmaterials.

Das Anfangsglied ist bekanntlich der bei Einwirkung von KONO und AmSH auf ein Eisensalz entstehende, schwarze Körper, das „Binitrosulfure de fer“ des Entdeckers (Roussin), das „nitroschwefeleisensaure Schwefeleisen“ Porczinsky's, das „Nitro- (jetzt wohl mit Recht eher Nitroso-) schwefeleisen“ Rosenberg's, nach den älteren Analysen des letzteren  $\text{Fe}_6\text{S}_3(\text{NO})_{10} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Nennen wir diesen Körper A. Daran reihen sich die durch Zersetzung mit Alkalien unter Fällung von Eisenoxyd entstehenden Alkalisalze von Kalium und Natrium, z. B. nach Porczinsky „nitroschwefeleisensaures Schwelkalium“, also einfach das vorige Salz mit Eisen für Kalium nach der Analyse von Rosenberg:



Dies wären die Salze B. Endlich kämen hierzu die von Roussin erwähnten rothen Salze, erhalten durch Einwirkung von Schwefelalkalien auf die aus den Salzen B mit Säuren ausgeschiedenen, amorphen Körper — Salze C.

Wiederholte Analysen der früher studirten Körper liessen wenig erwarten. Es handelte sich von vornherein um das genaue Studium

der verschiedenen Zersetzungsreactionen, vor allem der so eben erwähnten Einwirkung von Säuren auf die Alkalisalze B. Aus den vom Verfasser ausführlich beschriebenen, vielfach variirten Versuchen ergaben sich folgende wichtige Thatsachen:

1) Das ursprüngliche, mittelst Schwefelammonium dargestellte Salz enthält einen Theil des Stickstoffs in der Form von Ammonium. Mit Schwefelnatrium bildet sich das entsprechende Natriumsalz (mit 4.70 pCt. Natrium), mit Schwefelkalium das Kaliumsalz (mit 8.23 pCt. Kalium).

Dass z. B. Porczinsky gegen Roussin und Rosenberg die Nichtentwicklung von Ammoniak bei der Zersetzung mit Alkalien behauptet, scheint sich also ganz einfach daraus zu erklären, dass er dabei das Natrium- statt Ammoniumsalz unter den Händen gehabt hat. Die Salze sind einander sehr ähnlich und sämmtlich durch die grosse Löslichkeit in Aether (im Dampfe davon zerfliesslich) besonders ausgezeichnet.

2) Die Fällung mit Säuren aus den Salzen B ist die entsprechende Wasserstoffverbindung, woraus bei leicht eintretender Zersetzung die ursprünglichen Salze (A) regenerirt werden.

3) Durch ähnliche Behandlung der Salze A bei gehöriger Vorsicht kann ebenfalls die entsprechende Wasserstoffsäure frei erhalten werden, und daraus mit Oxyhydraten andere Salze derselben Reihe z. B. von Ba, Sr, Ca, gleichwie von der freien Säure B andere B-Salze.

4) Aus dieser freien Säure B entstehen mit Schwefelalkalien die leicht zersetzbaren, rothen Salze C.

Das ursprüngliche Salz ist also weder alleinstehend, wie es Rosenberg früher annehmen musste, noch wie es Porczinsky annahm, zu derselben Reihe mit B gehörig. Die drei oben genannten Gruppen A, B, C bilden neben einander drei vollständige Reihen von Salzen mit Alkalimetallen u. s. w., deren negative Radicale sämmtlich Fe, S und NO, aber in verschiedenen Verhältnissen enthalten. Zur Andeutung dieser Verschiedenheit schlägt der Verfasser bis auf Weiteres folgende Namen z. B. für die Kaliumsalze vor:

A. Nitrosoeisenschwefeleisenkalium,

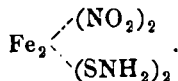
B. Nitrososchwefeleisenkalium,

C. Nitrososchwefeleisenschwefelkalium.

Der letzte Name ist rein vorläufig. Nur von den Verbindungen A und B liegen bis jetzt Analysen vor.

Schliesslich ist noch als besonders bemerkenswerth die Beobachtung zu erwähnen, dass diese Körper bei Behandlung mit Kaliumcyanid sämmtlich leicht in Nitroprussidverbindungen übergehen. Nitrososchwefeleisen geht in Nitrosocyaneisen über. Augenscheinlich gegenseitig ein wichtiger Umstand in Bezug auf das Räthsel des inneren Baues.

Ich kann nicht umhin hieran einige Bemerkungen zu knüpfen, hinsichtlich der neuerdings (diese Berichte XII, 461) erschienenen Abhandlung von W. Demel „über das Amidonitrosulfuret des Eisens“, in der diesem Namen entsprechend der Körper von Roussin (A) das erste Mal atomistisch rationell geschrieben wird, oder ohne die nähere Gruppierung:



Statt Ammonium wird also Amid, statt Nitrosyl Nitryl angenommen.

Zur Darstellung wird die alte Methode angewandt. Die Analyse stimmt wenig mit denen der Vorgänger, wie diese noch weniger unter sich. Die fortgesetzten Arbeiten des schwedischen Chemikers werden wohl erst hierüber genügenden Aufschluss geben. Doch soviel steht jedenfalls fest, dass die Abgabe von Ammoniak bei Anwendung der Stickstoffbestimmungsmethode nach Will und Warrentrapp allerdings ebensowohl auf der Gegenwart von Ammonium als von Amid beruhen kann. Auch Rosenberg erhielt in derselben Weise Ammoniak — es wäre natürlich sonst seine aus anderen Gründen veranlasste Auffassung unberechtigt — nur, eigenthümlich genug, viel weniger als Demel, nämlich im Mittel von 5 Versuchen 2.46 pCt., während das mit Schwefelkalium bereitete Kaliumsalz bei halbstündigem Kochen mit Kali und gleichzeitiger starker Fällung von Eisenoxydhydrat keine Spur von Ammoniak abgab. Beiläufig gesagt, möchte das mit Schwefelammonium bereitete Ammoniumsalz (von dem hier die Rede), besonders ungeeignet sein zur Entscheidung der wahren Zusammensetzung, weil vielleicht je nach den Umständen verschiedene Mengen der isomorphen Kalium- und Ammoniumradicale (aus KONO und AmSH) neben einander eintreten können.

Nach dem früher Angeführten ist die Gegenwart des Ammoniums im ursprünglichen Salze unzweifelhaft, und ist daher die von Demel gegebene Atomformel verfrüht.

Demel nimmt nach seiner Analyse kein Wasser an. Auch die jetzige Auffassung Rosenberg's (mit Wasserstoff an Stickstoff gebunden) macht die Richtigkeit dieser Annahme wahrscheinlich oder lässt wenigstens die früher angenommene Wassermenge zu gross erscheinen. Allerdings bestimmte Rosenberg das Wasser direct als solches. Es konnte aber auch, ganz oder zum Theil, neugebildetes, durch Verbrennung von Wasserstoff auf Kosten von NO entstandenes Wasser sein.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Spätere Bemerkung: In dem letzten Juliheft dieser Berichte (XII, 1409) finde ich von O. Pavel eine neue Untersuchung über das Roussin'sche Salz. Ohne weiter darauf einzugehen, bemerke ich nur,

dass die oben erwähnten Angaben von Rosenberg über den Alkali-gehalt des ursprünglichen Salzes dadurch ihre volle Bestätigung finden.

O. Petersson giebt eine hübsche Reihe physikalisch-chemischer Untersuchungen, nämlich:

„Ueber die specifische Wärme des Eisens und Quecksilbers“, gemeinschaftlich mit E. Hedelius.

„Ueber die Veränderlichkeit der specifischen Wärme des Quecksilbers mit der Temperatur“.

„Ueber die latente Wärme des Wassers unter  $0^{\circ}$  C.“

„Ueber die Krystallisationswärme von Ameisen- und Essigsäure“ (sämmtlich l. c.).

Unter Verweisung auf die Abhandlungen, theile ich nur in grösster Kürze die Hauptzüge mit.

Zur möglichst genauen Bestimmung der spec. Wärme des Quecksilbers bei niederer Temperatur wurde eine neue Methode angewandt, indem ein auf constante Temperatur (etwa  $26^{\circ}$ ) erhitztes Stück Schmiedeeisen, in gewogene Mengen von Wasser und Quecksilber eingesenkt, durch die Temperaturerhöhung derselben die spec. Wärme des Eisens, theils in derjenigen des Wassers, theils in der des Quecksilbers als Einheit ausgedrückt, ergab, wonach durch Combination der beiden Gleichungen, aus denen sich diese Zahlen herleiteten, die spec. Wärme des Quecksilbers in der Nähe von  $0^{\circ}$  mit grosser Genauigkeit sich berechnen liess. Mit dem hierzu besonders construirten calorimetrischen Apparate ergab sich so im Mittel von 10 Versuchen die Zahl  $x = 0.033266$  als spec. Wärme des Quecksilbers zwischen  $0$  und  $+5^{\circ}$ , während Regnault etwa zwischen  $15$  und  $100^{\circ}$   $x = 0.03332$ , Dulong und Petit zwischen  $0$  und  $100^{\circ}$   $x = 0.0330$  und zwischen  $0$  und  $300^{\circ}$   $= 0.0350$  fanden.

Bezüglich des Einflusses der Temperatur sollte also nach Dulong und Petit bei Erhöhung derselben auch die spec. Wärme grösser werden, während dagegen Winkelmann (Pogg. Ann. 1876), von der Regnault'schen Zahl ausgehend, aus seinen Versuchen eine Abnahme der spec. Wärme mit erhöhter Temperatur herleitete. Eine Wiederholung der Winkelmann'schen Versuche mit Zugntemachung der schon gewonnenen Erfahrung ergab das Resultat, dass die spec. Wärme des Quecksilbers, wenn auch um ein sehr geringes, mit erhöhter Temperatur gesteigert wird, z. B. im Mittel von 6 Versuchen zwischen  $5$  und  $36^{\circ}$   $x = 0.033299$ .

Mit der somit bekannten spec. Wärme des Quecksilbers um  $0^{\circ}$  liess sich nun das Quecksilbercalorimeter zur Bestimmung der Erstarrungswärme des Wassers bei Temperaturen unter  $0^{\circ}$  anwenden. Die latente Wärme, bei  $0^{\circ}$  nach Regnault  $= 79.25$  gesetzt, ergab sich z. B. bei  $-2.80^{\circ}$  zu  $77.85$ , bei  $-6.62^{\circ}$  zu  $75.94$ . Die Veränderlichkeit mit der Temperatur war also experimentell bewiesen.

Nach derselben Methode wurde endlich die Erstarrungswärme der reinen Ameisen- und Essigsäure bestimmt und für jene (bei etwa  $+7.5^{\circ}$ ) = 57.38, für diese (bei etwa  $+16.5^{\circ}$ ) = 43.66 Calorien gefunden, oder 1 Mol. von jener (46) macht beim Erstarren 2639 und 1 Mol. von dieser (60) 2618 Calorien frei. Die augenscheinlich mit Rücksicht auf die unvermeidlichen kleinen Bestimmungsfehler ganz vollständige Uebereinstimmung bei den beiden homologen Körpern ist, wie richtig bemerkt wird, sehr beachtenswerth und verdient wohl weiter verfolgt zu werden.

S. R. Paykull: „Ueber Zirconiumverbindungen“ (auch l.c.).

Das Oxydhydrat (bei  $100^{\circ}$  getrocknet  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ ) soll einem Veruche nach in feuchtem Zustande Kohlensäure aus der Luft (?) aufnehmen. Das Sulfat giebt, mit Hydrat behandelt, verschiedene, krystallisirende, basische Salze (wie  $3\text{ZrO}_2$ ,  $4\text{SO}_3 + 15\text{aq.}$  und  $6\text{ZrO}_2$ ,  $7\text{SO}_3 + 19\text{aq.}$ ) bis zur Bildung des Halbsulfates  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SO}_3 + x\text{aq.}$ , das zu einem Gummi eintrocknet. Mit Kaliumsulfat bilden sich nach den Umständen verschiedene basische Doppelsalze, wie  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3 + 2(\text{ZrO} \cdot \text{O}_2\text{SO}_2) + 14\text{aq.}$  Die Fällung beim Kochen der gemachten Salze (das sog.  $\frac{1}{2}$  Sulfat) ist, wie schon Berzelius bemerkte, ein stark basisches Kaliumdoppelsalz. Das neutrale Oxalat liess sich nicht darstellen, wohl aber Doppelsalze davon (1 Mol.) mit Alkalioxalaten (2 Mol.) mit 4 oder 3 aq.

Die oben erwähnten Untersuchungen finden sich fast ausschliesslich in den Verhandlungen d. Akademie d. Wissensch. Ich lasse zunächst einige Abhandlungen folgen, die sich in der „Gedenkschrift der Physiograph. Ges. in Lund, 1878“ vorfinden, nämlich von P. Claësson und dem Verfasser.

P. Claësson: „Ueber die Sulfate der ein- und mehrwerthigen Alkohole und der Kohlenhydrate“.

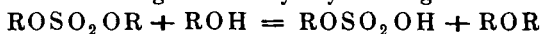
Ich will nicht unterlassen, die Hauptergebnisse dieser werthvollen Untersuchung hier kurz zu erwähnen, obgleich sie schon in vollständigem Auszuge im Journ. f. pr. Chemie, sofern von den einwerthigen Alkoholen die Rede ist, gedruckt vorliegt, während der zweite Theil wohl bald folgen wird. Sie ergänzt in sehr befriedigender Weise unsere bisher in hohem Grade unvollständige Kenntniss von dieser wichtigen Klasse von Alkoholderivaten, und berichtigt die zum Theil sehr irrigen älteren Angaben über die schon als bekannt angesehenen Glieder derselben.

Wir finden also zunächst, dass unter den neutralen Sulfaten bis jetzt eigentlich nur das Methylsulfat wirklich bekannt war, indem die Angaben von Dumas und Peligot darüber sich in Allem bestätigt haben, während jedoch die von ihnen angewandte Darstellungsmethode wenig befriedigt. Am besten wird es erhalten durch Zersetzung (bei  $130-140^{\circ}$ ) der bei Einwirkung von Chlorschwefelsäure

auf Methylalkohol entstehenden, wasserfreien Methylätherschwefelsäure oder des erst bei Aufnahme von Wasser sauer reagirenden Körpers, welcher von Orlowski-Mazurowska, deren Abb. (Ber. VIII) eingehend kritisirt werden, unrichtig als das neutrale Sulfat beschrieben wird. Die Zersetzung geschieht nach der Formel:



Entgegen der Erfahrung Wetherill's, welcher den Aether unrein erhielt, besitzt auch das Aethylsulfat völlig die gewöhnlichen Eigenschaften der neutralen Aether überhaupt, ist also ein Oel von angenehmem Geruch, in Wasser unlöslich, destillirbar (bei 208°). Zur Darstellung lässt sich hier nicht die Zersetzung der Aethersäure (der neutrale Aether von Mazurowska und Behrend) mit Vortheil anwenden, viel besser die Einwirkung von Alkohol auf den Chlorschwefelsäureäther (nach Müller aus der Säure mit Aethylen, unter gleichzeitiger Entstehung von Aethionsäure, die früher nicht bemerkt wurde, erhalten), indem nach drei verschiedenen Gleichungen nicht nur wie Müller ganz richtig angiebt, Aethyläthersäure und Chloräthyl entstehen, sondern auch neben Salzsäure gewöhnlicher Aethyläther und nur wenn der Alkohol dem Chlorschwefelsäureäther zugetropfelt wird, das fragliche Sulfat. Besonders interessant ist endlich die Entstehung des Sulfates in leicht greifbarer, wenn auch ziemlich geringer Menge bei der gewöhnlichen Darstellung der Aetherschwefelsäure (mittels Alkohol und Schwefelsäure), indem 400 g Alkohol, mit Chloroform ausgezogen, dabei bis zu 20 g reines Aethylsulfat ergaben. Der Verfasser knüpft hieran theoretische Bemerkungen in Bezug auf die jetzt allgemeine geltende Aethertheorie Williamsen's, die vielleicht insofern zu modificiren wäre, dass es eigentlich durch Dissociation der Aethersäure entstehendes neutrales Sulfat zu sein scheint, wodurch die doppelte Zersetzung unter Bildung von Aethyloxyd ermöglicht wird.



wäre also das dritte Stadium der Reaction.

Durch die Gegenwart von neutralem Sulfat erklären sich ebenfalls die Reactionen, welche Gerhardt und andere zur Annahme einer isomeren Aethylätherschwefelsäure veranlassten. Das sog. schwere Weinöl war hauptsächlich dasselbe Aethylsulfat.

Bei den mehrwerthigen Alkoholen war noch entschiedener die Hauptaufgabe, ihr Verhalten beim Behandeln mit Chlorschwefelsäure zu studiren. Es entstanden regelmässig Aethersäuren, entsprechend der Sättigungscapacität des Alkohols, also resp. Bi-, Tri-, Tetra- und Hexaschwefelsäuren des Glycoles, des Glycerins, des Erythrites und des Mannits. Dulcit giebt die Pentaschwefelsäure des Dulcitans. Die Säuren sind flüssig wie die Glycolschwefelsäure, oder fest und krystallinisch, in Wasser äusserst leicht löslich und dadurch leicht zersetzbar unter schrittweiser Abscheidung von Schwefelsäure. Die Baryt-



salze treten bisweilen, wie bei der Mannitsäure, in zwei Modificationen auf, einer löslichen und einer in Wasser und Säuren ganz unlöslichen.

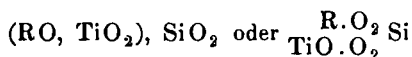
Die Dextrose selbst, sowie sämmtliche bei der Invertirung dextrosegebende Kohlenhydrate, wie Dextrin, Stärke, Cellulose, geben eine aus einem Ueberschuss der Chlorschwefelsäure in grossen Prismen krystallisirende Dextroschloridtetraschwefelsäure,  $C_4H_5(SO_2OH)_4CHClCHO$  (dem Acetochlorhydros Colley's genau entsprechend), woraus mit Basen unter Austausch von Chlor gegen Hydroxyl Salze der Tetrasäure entstehen. Von Levulose und Galactose können nur die Tetrasäuren, nicht die wahrscheinlich existirenden Isomeren der Chloridsäure erhalten werden. Milchzucker z. B. giebt Krystalle von der gewöhnlichen Chloridtetrasäure, während die Levuloseverbindung in der Lösung bleibt. Dies und ähnliches lässt sich aus dem Drehungsvermögen entscheiden, welche bei den Aetherschwefelsäuren regelmässig (bei der Levulose wie bei der Dextrose) mit etwa derselben Grösse nach Rechts gesteigert wird. Es wurde auch in dieser Weise ausser Zweifel gestellt, dass der Milchzucker wirklich neben Galactose Dextrose giebt, Lichenin nur Dextrose.

C. W. Blomstrand: „Titanate von Småland und Bemerkungen über die Untersuchungsmethoden bei derartigen Mineralien“ (l. c.)

Die fraglichen Mineralien fanden sich in Slättåkra, Kirchspiel Alsheda, neben Orthit in grobkörnigem Granit. Es waren a) ein wegen seines Wassergehaltes eigenthümliches Titaneisen, b) eine besondere Artveränderung des Titanites, die ich nach dem Fundorte als Alshedit bezeichne, und c) ein euxenitähnliches Mineral, so viel ich weiss das erste in Schweden gefundene dieser Art, das sich der Analyse nach am ehesten zum Polykras stellen lässt.

Für die nähere Beschreibung ist hier nicht der Platz. Nur einige Resultate mehr allgemeiner Natur mögen erwähnt werden.

Die Krystallform des Alshedites stimmt sehr nahe mit derjenigen des Titanites, ohne jedoch ganz dieselbe zu sein. Der Zusammensetzung nach hält er ungefähr die Mitte zwischen dem Yttrotitanite und dem Grootbite. Es lassen sich, so weit ich sehe, die Beziehungen dieser drei Mineralien sowohl unter sich wie zum Titanite selbst nur in der Weise erklären, dass der Titanit nicht, wie man es gewöhnlich annimmt, die Titansäure als Säure, sondern als Basis enthält. Es wäre also die gemeinschaftliche Formel des Titanites und seiner Abarten:



(Calciumtitanylsilicat statt Calciumsilicotitanat) mit den basischen Radicalen sowohl unter sich wechselnd (wie CaO von 20 bis 31,  $TiO_2$

von 26 bis 41 pCt.), wie gegen  $R_2O_3$  der verschiedenen Sesquioxyde (z. B.  $Fe_2O_3$  von Spuren bis 7,  $Al_2O_3$  von 0 bis 6, Yttrium-Cer-  
oxyde von 0 bis 8 pCt.) vertretbar.

Dass die Titansäure wie die Zinnsäure unter Umständen auch als Base wirken kann, hat allerdings an sich nichts Befremdendes, wenn wir fortwährend Säure und Base als qualitative und demnach auch nur relative Begriffe nehmen. Freilich wird es ganz anders, wenn man nach der jetzt gewöhnlichen Auffassung der Qualität der Atome keine Bedeutung zuerkennt, und nur nach der Zahl derselben entscheidet, was Säure ist oder nicht. Nach chemischer Erfahrung verhält sich die Thorerde ausschliesslich als Base; weil aber nicht mehr  $ThO$  sondern  $ThO_2$  geschrieben wird, giebt man ihr ohne weiteres den Namen Thorsäure und nimmt sie in den Mineralformeln als Vertreter anderer Säuren (z. B. Rammelsberg's Mineralchemie). Ich meinestheils zähle die Thorerde der Euxenitmineralien zu den Basen, und zwar, wie es scheint, mit gutem Grunde. Es zeigt sich dann, dass auch bei dieser Mineralgruppe (der Niobotitanate) die Beziehungen zwischen den einzelnen Gliedern viel einfacher hervortreten, als es sonst der Fall wird, und nicht nur der Polykras, von dem hier am nächsten die Rede war, sondern auch der Aeschynit wird eine einfache Artveränderung des Euxenites, vorausgesetzt, dass man mit Rammelsberg die neutralen Titanate und Niobate isomorph wirken lässt.

Ein jeder, der sich mit Analysen der Titan führenden Mineralien und zwar vor Allem der Titanoniobate beschäftigt hat, kennt hinreichend die vielerlei Schwierigkeiten, welche damit verbunden sind. Die Erfahrungen, die ich meinerseits bei der fraglichen Untersuchung gewonnen habe, finden sich im zweiten Theile der Abhandlung zusammengestellt. Die Einzelheiten übergehend, bemerke ich nur, dass ich, um Kieselsäure und Bleioxyd sicherer, als in Mischungen, wie dies (in den Niobotitanaten sind  $SiO_2$  und  $PbO$  gewöhnlich ganz übersehen worden) gewöhnlich geschieht, zu bestimmen, zur Zersetzung gewöhnlich saures Ammoniumsulfat angewandt habe, dass ich zur Trennung der Titan- und Niobsäure von einander neben den Methoden von Marignac auch die mir seit meiner Arbeit mit den Tantalmetallen wohl bekannte Ueberführung in Chloride versucht habe, dass sich das Uran vortheilhaft durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung bestimmen lässt, und endlich dass ich zur Abscheidung der Thorerde, welche in den Euxeniten überhaupt nie gänzlich zu fehlen scheint, auch eine neue Methode mittelst essigsauern Natron angewandt und auf ihre Zuverlässigkeit näher geprüft habe. Ob es wirklich Zirkonerde ist, welche in geringer Menge die Thorerde begleitet, bin ich noch nicht im Stande gewesen sicher zu bestimmen. Um diese und andere Fra-

gen endgültig zu entscheiden, habe ich die Absicht, nicht nur verschiedene Euxenite, sondern auch andere verwandte Mineralien zu untersuchen.

Hieran anschliessend lasse ich fernere Beiträge zur Mineralgeographie Schwedens folgen. Sie finden sich meistens in „Geolog. Föreningens i Stockholm Förhandl.“ mitgeteilt.

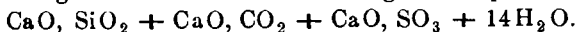
Hjalmar Sjögren: „Ueber Wismuthmineralien von Norbergs Grube in Wermland“, nämlich 1) Gediegen Wismuth, mit Bleiglanz und Schwefelkies gemischt; 2) der vor einigen Jahren aufgefundenen Bjelkit, für welchen sich die Formel  $2\text{PbS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ergibt, während die ältere Analyse von Lundström wegen Einmischung von Magnetkies zur Formel  $(\text{FeS}, 2\text{PbS})_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  führte, und 3) ein neues Wismuthschwefelsalz, Galenobismuthit, mit der Formel  $\text{PbS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , derbe, zinnweisse Partien.

Anton Sjögren: „Ueber das Vorkommen des Mangans bei Nordmarks Grube in Wermland“.

Es handelt sich um die höchst interessante, wie es scheint gangförmig auftretende Bildung, welche, durch ihre ganz eigenthümlichen Manganmineralien in so hohem Grade ausgezeichnet, zuerst in Långbans Grube angetroffen, später gegen Erwartung auch in Nordmarks Grube aufgefunden wurde. Es finden sich, mit manganhaltigem Kalkspath als Grundmasse, überhaupt ganz dieselben Mineralien: Manganosit ( $\text{MnO}$ , vgl. d. Ber. VIII, 130)<sup>1)</sup>, hier auch in wohl ausgebildeten, mikroskopischen Krystallen in denselben Formen des regulären Systems, wie der Periklas vom Vesuv, Pyrochroit ( $\text{MnO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), auch krystallisirt, Hausmannit, Manganspath, Brucit, Schwerspath, neben etwas Hornblende und Granat.

Th. Nordström giebt Analysen von Vanadinit, welcher zum ersten Male in Schweden an Udenäs Braunsteingrube in West-Gothland gefunden wurde und von einem selenhaltigen Mineral von Fahlun (mit 5 pCt. Se). Bekanntlich wurde das Selen im Schwefelsäureschlamm von Fahlun entdeckt. Entschieden Selen führende Mineralien sind äusserst selten gefunden worden.

G. Lindström berichtet „über Thaumasisit, ein neues Mineral vom Gebirge Åreskutan in Jemtland“ (Öfvers. af Vet. Akad. Förh.) Es besitzt die ungewöhnliche Zusammensetzung des Tripelsalzes:



<sup>1)</sup> Beiläufig mag bemerkt werden, dass wegen eines sinnentstellenden Druckfehlers hier „des Manganoxys“ statt „der Manganosit“ zu lesen ist. Was dieses Mineral so besonders merkwürdig macht, ist eben das völlige Verbleiben des Metalles auf dem Stadium des Manganosums, was gleichwie z. B. das Auftreten des sonst so seltenen metallischen Bleies, auf ein Entstehen unter Mitwirkung reducirender oder wenigstens unter Abwesenheit oxydirender Mittel zu deuten scheint.

Derselbe Verfasser giebt (l. c.) eine „Analyse der zu Ställdalen den 28. Juni 1876 gefallenen Meteorsteine“. Zusammensetzung nicht ungewöhnlich. Hauptmasse, nach der Analyse zu urtheilen, Olivin und Broncit mit 19.42 pCt. Nickeleisen. Die Analyse trägt alle Kriterien der Schärfe der Bestimmung.

Hieran reiht sich eine Abhandlung von Nordenskiöld (Geol. För-s Förh.) „Ueber die drei Feuermeteore, die in Schweden 1876 und 1877 gesehen wurden“, nämlich das oben erwähnte Ställdaler Meteor, das einzige, nach welchem Steine aufgefunden wurden (insgesammt von 34 kg Gewicht), das sogenannte Wenernmeteor vom 18. März 1877 und das vor anderen prachttvolle Luleåmeteor vom 29. April 1877. Obgleich weniger die eigentliche Chemie berührend, mag die eingehende Untersuchung über diese interessanten Erscheinungen (vom Verfasser auch als Kometoide bezeichnet) hier wenigstens erwähnt werden. Beiläufig bemerke ich nur, dass das mit starkem Donner und grossartigem Lichtphänomen zerspringende Luleåmeteor nach den vielerlei vorliegenden Angaben zu mindestens tausend Meter Durchmesser berechnet wird, aber aller Wahrscheinlichkeit nach nur gasförmige Produkte lieferte.

Von Untersuchungen, die mehr in's Bereich der Gesundheitslehre und der ökonomischen Chemie fallen, sind folgende zu bemerken.

N. P. Hamberg: „Untersuchung des Badschlammes bei Mearstrand“. (Vet. Ak<sup>o</sup>. Handl.)

Die ausführlich erörterten Einzelheiten der sorgfältig ausgeführten Analyse, sowie auch die Ergebnisse derselben, muss ich hier übergehen.

A. Almén: „Ueber die Eisenwasser von Carlstad“ (Upsala Läkareförenings Förh.)

Diese wegen ihres Reichthums an Eisen bemerkenswerthen Wasser wurden im Jahre 1875 zufällig bei Bohrung nach Wasser für Haushaltszwecke entdeckt (dicht bei der Stadt Carlstad am Ausflusse des Klarafusses in den Wenernsee). Tiefe des Bohrloches 20—22 Fuss, Höhe des Wasserstandes etwa dem Flusse entsprechend, Zufluss reichlich. Von den so hergestellten Quellen wurde das Wasser analysirt und bei beiden der Eisengehalt wenig verschieden gefunden: auf 10,000 Theile bei jenem 0.593, bei diesem 0.669  $\text{Fe CO}_3$ , neben sonst gewöhnlichen Stoffen, auf resp. 1.348 und 1.653 feste Bestandtheile. Wie bedeutend dieser Eisengehalt ist, und zwar vor Allem bei der grossen Reinheit im Uebrigen, zeigt am deutlichsten die vom Verfasser mitgetheilte vergleichende Uebersicht der bekannteren Sauerbrunnen, sowohl in Bezug auf den Eisencarbonatgehalt im Ganzen wie in Procenten der festen Bestandtheile berechnet. Während also die Carlstadquelle No. 1. 0.593 auf 10,000 Thl. Wasser und 44 pCt. der festen Theile überhaupt, No. 2. 0.669 und 40.5 pCt. Eisencarbonat ent-

hält, sind die entsprechenden Zahlen z. B. für Medevi 0.18 und 11.5, für Porla 0.47 und 19.0, für Kissingen 0.318 und 0.4, für Pymont 0.559 und 2.4 u. s. w. Nur Spaa mit 1.424 und 33.8 hat den absoluten Eisengehalt höher, aber bei geringerer Reinheit im Uebrigen. Von den schwedischen Eisenwassern, die sonst bei Weitem übertroffen werden, ist das berühmte von Ronneby nicht in Rechnung gezogen, weil es, Sulfat statt Carbonat führend, ganz anderer Art ist. Wollte man hier das Eisen als Carbonat berechnen, so würde sich der Gehalt davon sogar bis zu 30mal höher als im Wasser von Carlstad ergeben.

Derselbe: „Analyse des Fleisches einiger Fische“.

In Acta Soc. Upsal. bei Gelegenheit der Jubelfeier in deutscher Sprache gedruckt und also schon ziemlich lange dem deutschen Publikum zugänglich, mag doch diese verdienstvolle Abhandlung hier wenigstens nicht ganz unerwähnt bleiben. Die mitgetheilten Analysen des Fleisches verschiedener Fische, sowohl in frischem Zustande (Aal, Makrel, Lachs, Strömling, Scholle, Barsch, Dorsch, Hecht), wie gesalzen (Hering, Makrel, Lachs, Kabeljau, Strömling) und getrocknet (Stockfisch, Leng, Fischmehl) können allerdings viel mehr als die vordem ausgeführten (von Payen, Letheby u. A.) gerechten Anspruch auf Zuverlässigkeit machen. Die angewandten Methoden sind eigentlich nicht neu, aber sorgfältig auf ihre Anwendbarkeit geprüft. Bei einer vorläufigen Analyse des Rindfleisches wird z. B. der gewöhnlich angewandte Factor von etwa 6.5, womit zur Auffindung des Proteingehaltes die Stickstoffmenge multiplicirt werden soll, in Bezug auf sonstige stickstoffhaltige Körper zu 5.34 corrigirt, während doch neben Wasser, Fett, Salzen und Extractivstoffen immer auch lösliches Albumin, unlösliche Proteinstoffe und Leimbildner direct bestimmt werden. Eine eingehende Discussion der analytischen Resultate erleichtert endlich die praktische Verwerthung derselben und lehrt uns z. B., dass bei hier gewöhnlichen Preisen nach demselben Nahrungswerthe gerechnet Kabeljau für  $\frac{1}{3}$ , Stockfisch für weniger als  $\frac{1}{10}$  dessen, was Rindfleisch kostet, zu haben sei, während frischer Hecht dagegen die Hälfte theurer ist.

C. N. Pahl: „Ueber den Nahrungswerth der essbaren Pilze“. (Diss. Stockholm 1878.)

Die Untersuchung wurde nach der in ähnlichen Fällen gewöhnlichen Methode ausgeführt, z. B. die Menge der Proteinstoffe aus dem Stickstoffgehalt mittelst des Factors 6.25 hergeleitet. In einer tabellarischen Uebersicht werden sämmtliche, bis jetzt zu demselben Zwecke ausgeführte Analysen, oder neben etwa 20 des Verfassers selbst, diejenigen von Siegel, Kohlrausch, v. Löseke, Döpping u. s. w., zusammengestellt. Bei dem in Schweden überhaupt viel geringeren Vertrauen zur Essbarkeit der fraglichen Gewächse als in den meisten anderen Ländern wäre allerdings eine Steigerung desselben zu wünschen.

Von Werner Cronquist, Handelschemiker in Stockholm, liegen verschiedene technisch-analytische Arbeiten vor. Besonders nennenswerth sind die umfassenden Untersuchungen „über die feuerfesten Rohstoffe in der Kohlenformation Schonens“ und „über die Brenntorfmoore Schwedens“ (besonders publicirt als „Bericht über die Wirksamkeit des chemisch-technischen Bureau“). Sie berühren beide für die Oekonomie unseres Landes wichtige Fragen. Die zum Theil in hohem Grade feuerfesten Thone, welche die Kohlenflötze Schonens begleiten, tragen wesentlich dazu bei, die Ausnutzung derselben vortheilhaft zu machen, und andererseits wird es bei dem äusserst schlechten Haushalten mit dem Waldbestande mit jedem Tage nöthiger, die bisher wenig benutzten Torfmoore für verschiedene Zwecke zu Brennmaterial zu verwerthen. Von beiderlei Rohstoffen werden zahlreiche Analysen mitgetheilt und mit den Ergebnissen ähnlicher Untersuchungen im Auslande vergleichende Zusammenstellungen gemacht.

In den letzten Jahren ist bei uns viel Wesens von der Schädlichkeit der Verunreinigungen des gewöhnlichen, mit Kohle gereinigten Branntweins gemacht worden, theils aus sanitären Rücksichten, aber wohl vor Allem, um der ausschliesslichen Verwendung des nach neueren Destillationsmethoden fabrikmässig gereinigten Spiritus Eingang zu bereiten. Analysen, von Cronquist und Anderen ausgeführt, haben die angebliche Unmenge von Verunreinigungen auf ihr wahres Maass reducirt, 0.4—0.6 pCt. statt der wiederholt angegebenen 6 bis 8 pCt. Andererseits ist Hr. St. Stenberg durch Experimente mit Kaninchen („Beiträge zur Frage über den Einfluss der Verunreinigungen des Branntweins auf die physiologischen Wirkungen desselben“; Nordiskt, Medic. Archiv) zu dem Schluss gekommen, dass der schädliche Einfluss der gewöhnlichen Verunreinigungen (Fuselöle) bei Weitem nicht so gross ist, wie es in letzter Zeit aus den Untersuchungen von Dujardin-Beaumetz und Audigés hervorgehen sollte. Sei dem aber wie ihm wolle, es ist immer das Gute gewonnen, dass man grössere Aufmerksamkeit auf die Zubereitung der spirituellen Getränke mit Zugutemachung der verschiedenerseits gewonnenen, rationelleren Arbeitsmethoden verwendet. — Uebrigens giebt Cronquist, theils in „Teknisk Tidskrift“, theils in dem besonders ausgegebenen Aufsatze „über die Branntweinbereitung in Schweden“, eine vollständige Auseinandersetzung seiner Methode, den Gehalt an Verunreinigungen des Branntweins zu bestimmen, welche hauptsächlich eine colorimetrische, auf der Färbung durch Schwefelsäure nach Normalmischungen begründete ist. Auch die von Stenberg und Cronander angewandten Analysirungsmethoden fassen auf denselben Principien.

Indem ich jetzt zu den noch nicht in diesen Berichten besprochenen chemischen Leistungen in Dänemark und Norwegen übergehe, kann ich allerdings bei Weitem weniger auf Vollständigkeit der Angaben Anspruch machen.

In den Festschriften zur neulich abgehaltenen 400jährigen Jubelfeier der Kopenhagener Universität finden sich auch zwei in ihrer Art sehr bemerkenswerthe chemische Abhandlungen, nämlich von

Julius Thomsen: „Thermochemische Untersuchungen über die Oxyde und Säuren des Stickstoffs“, und S. M. Jörgensen: „Ueber eine neue Classe von Chromammoniakverbindungen“.

Wie schon aus der Ueberschrift erhellt, gehört die Abhandlung Thomsens zu der schon sehr bedeutenden Reihe von thermochemischen Untersuchungen, womit dieser hervorragende Chemiker seit längerer Zeit die chemische Literatur bereichert bat. Ich kann es um so mehr bei der blossen Erwähnung dieser Arbeit hier bewenden lassen, weil ohne Frage der Verfasser selbst über die Ergebnisse derselben Mittheilung macht, insofern das schon früher über denselben Gegenstand Mitgetheilte (Diese Berichte V, 181, VII, 379) dadurch ergänzt und zum Abschluss gebracht wird.

Durch die Arbeit Jörgensens über die Chromammoniake werden nicht nur unsere bisher sehr unvollständigen Kenntnisse über die Ammoniakverbindungen des Chroms wesentlich erweitert; sie gewinnt auch deshalb ein erhöhtes Interesse, weil der Verfasser dadurch seine oben beiläufig erwähnten, schönen Untersuchungen über die eigenthümlichen Isomeren bei den Purpureo- und Roseokobaltiaken, so zu sagen auf fremdem Gebiete ergänzt und auf's Neue beleuchtet. Die fraglichen Chromverbindungen sind nämlich in Allem gewissermaassen nur eine neue Auflage der genannten Kobaltverbindungen (Früher waren bekanntlich die Verbindungen des Chroms mit  $10\text{NH}_3$  fast ganz unbekannt.) Was sich für diese in irgend einer Weise chemisch oder physikalisch besonders gezeigt hat, findet sich fast ohne Ausnahme auch bei jenen wieder.

Ogleich die Abhandlung wohl bald im Journal für praktische Chemie erscheinen wird, kann ich doch nicht umhin, in grösster Kürze die Hauptmomente anzuführen.

Bekanntlich hat vor Allem die Schwierigkeit der Darstellung in grösserer Menge bisher das erschöpfende Studium der Chromammoniake verhindert. Bei den Kobaltverbindungen geht man immer von den Oxydulen aus, was vielleicht auch bei den zu suchenden Chromverbindungen am besten wäre. Dieser glückliche Gedanke bewährte sich vollständig, und die Methode war gegeben: Einfaches Lösen des weissen Chromchlorürs in salmiakhaltigem Ammoniak, Oxydiren an der Luft und Kochen mit Salzsäure, wobei Chloropurpureochlorid in reichlicher Menge ausfällt (aus 50 g Chromchlorid bis zu 35 g Purpureosalz), während als Nebenprodukt gelbes Luteosalz entsteht. Aber auch in anderer Weise lässt sich das Purpureochlorid, von dem zunächst die Rede ist, mit leichter Mühe erhalten, nämlich mit dem

violetten Ammoniumchromchlorid (Berz. Lehrb.) als Ausgangspunkt. Nur bildet sich dabei in grösster Menge das früher bekannte sog. Tetramminchlorid, dessen vollständige Abscheidung Schwierigkeiten bietet, die jedoch überwunden wurden. Nach sehr eingehender Beschreibung des Chlorochlorides mit genauen Angaben der verschiedenen Reactionen werden andere daraus abgeleitete Chloropurpureoverbindungen, wie das Bromid, Chloroplatinat, Fluosilicat, ein eigenthümliches Pentasulfid u. s. w. in Erwähnung gebracht. Wie schon bemerkt, ist die Uebereinstimmung mit den entsprechenden Kobaltverbindungen immer zur Hand.

Die Existenz der Roseo- neben den Purpureosalzen wird übrigens ausser Zweifel gestellt. Ihre leichte Entstehung aus einander wird eingehend erörtert (diese mit starker Salzsäure, jene in neutraler oder sehr schwach saurer Lösung) und genaue Trennungsmethoden festgestellt (aus gemischter Lösung, sei es von Kobalt- oder Chromsalzen, fällt z. B. Platinchlorid Purpureochloroplatinat  $\text{Cl}_2 \cdot \text{M}_2 \cdot 10 \text{NH}_3 (\text{PtCl}_6)_2$ , danach Magnesiumsulfat den Roseogehalt als Sulfatochloroplatinat  $\text{Cl}_2 \cdot \text{M}_2 \cdot 10 \text{NH}_3 \cdot (\text{SO}_4)_2 \text{PtCl}_6$ ). Die nähere Beschreibung wird fernerhin folgen.

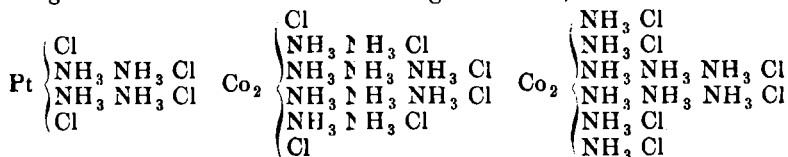
Der Verfasser möge es nicht übel nehmen, wenn ich hierzu ganz beiläufig eine Bemerkung hinzufüge.

Die erst durch Jörgensen's Untersuchungen experimentel vollständig klar gelegten Isomeren der Roseo- und Purpureoverbindungen mit  $10\text{NH}_3$ , sonst allerdings theoretisch schwierig zu erklären, scheinen mir in auffallender Weise mit meiner zuerst in der „Chemie der Jetztzeit“ 1869 (auch z. B. Diese Berichte II, 202, IV, 639) ausgesprochenen Auffassung der Metallammoniake überein zu stimmen. Wie es im Chloride von Gros' Basis die verschiedene Bindung der Chloratome am Ammoniumstickstoff oder an dem Metall selbst sein muss, worauf ihre so entschieden ausgesprochene verschiedene Wirkungsart beruht, so muss es auch hier in den Purpureosalzen in ähnlicher Weise der Fall sein. Wie das Platinsalz ein normales Diammin<sup>1)</sup> des vierwerthi-

<sup>1)</sup> Ich schrieb so (Diammin u. s. w.) ganz der älteren Benennungsweise entsprechend, weil ich nicht unnöthigerweise davon abweichen wollte, und indem ich durch das doppelte m (aus Ammoniak) den Unterschied von den organischen Aminen (aus Amid), die damit nichts zu thun haben, hinreichend angedeutet fand. Jörgensen schreibt vollständig Diammonium etc., was sich natürlich auch sagen lässt. Nur könnte es vielleicht so missgedeutet werden, als beträfen die Zahlwörter im eigentlichen Sinne des Wortes  $\text{NH}_4$  und nicht  $\text{NH}_3$ , oder das daraus neuentstandene Ammoniumglied. Doch an Worten liegt nicht viel, in Gedanken stimmen wir ganz überein. — Beiläufig gesagt kennen wir jetzt organische Basen mit gegenseitiger Stickstoffbindung in den interessanten Hydrazinen von Fischer. Sie sind jedoch insofern ganz anderer Art, als darin der dreiwertige Stickstoff die Bindung vermittelt. Will man immer noch die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs leugnen, so wird allerdings die Frage über die Metallamine äusserst einfach. Von rationalen Formeln oder von Erklärungen der schönen Isomeren ist dann gar keine Rede.



gen, wären die Purpureverbindungen Ditriammine, die Roseokörper Monotriammine (noch vollständiger Bimonotriammine, vergl. Anmerkung 1 auf Seite 1713 des sechs-<sup>werthigen</sup> Metalles, nach den Formeln:



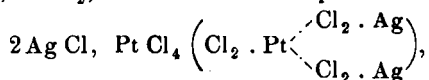
Bei Ueberführung des ein n in das andere würde sich also das eine Stickstoffatom verschieben. Die Tetrammine (natürlich jetzt, wenn wir nicht mehr nach Äquivalenten zählen, richtiger Octammine) müssten, da sie derselben Auffassung nach ebenfalls Monotriammine sind, in ähnlicher Weise zwei Chloratome fester gebunden („im Radicale“) enthalten. Es wären die Purpureokörper der Octoreihe, aber ohne die entsprechenden Isomeren der Roseoreihe, augenscheinlich vorausgesetzt, wie ich es im Vergleich mit den Cyan- und Nitrosylverbindungen gethan habe, dass nur zwei Angriffspunkte des sechs-<sup>werthigen</sup> Cobalticums u. s. w., diese aber, wie es scheint, in jedem Falle, die schon für das zwei-<sup>werthige</sup> Metall so eigenthümlich auszeichnende dreifache Stickstoffbindung veranlassen <sup>1)</sup>.

Ich will hierbei auch an eine etwas ältere Untersuchung Jörgensen's erinnern, die, obgleich als sog. „kleinere Mittheilung“ dem Journ. f. pr. Chem. (1877) einverleibt, doch kaum weniger von der experimentellen Geschicklichkeit des Verfassers zeugt, nämlich „über das Verhalten des Platinchlorids zum Silbersalz“. Indem die allerdings scheinbar so einfache aber doch erfahrungsgemäss so schwierige Aufgabe in elegantester Weise und wie es scheinen muss

<sup>1)</sup> In der mir seiner Zeit zufälligerweise fast unbekannt gebliebenen grösseren Abhandlung Cleve's über die Chromammoniake (Vet. Ak. Handl. 1865, die erste in Öfvers. 1866) finde ich das Tetrammin viel vollständiger untersucht, als ich mir vorgestellt hatte. Meine Annahme wird allerdings vollkommen dadurch bestätigt. Sämmtliche Salze (verschiedene Derivate des Chlorides und Bromides) sind scharf ausgeprägte Purpureosalze, von der Roseform keine Andeutung. — Als Zersetzungsprodukt wird auch ein Salz des Triammines beschrieben. Dieses mitgerechnet, wären also schon jetzt die Chromammoniake ganz besonders vollständig repräsentirt, so durch Hexa-, Octo-, Deko- und Dodekammine. Weniger als sechs wäre nach obiger Annahme nicht wahrscheinlich, das allerdings danach Mögliche mit 14 NH<sub>3</sub> vielleicht kaum zu erwarten. Der dritte Angriffspunkt scheint (wie im Roseo- und Luteoammine und in den letzterem entsprechenden Doppelcyaniden und -nitriten) nur einfache Stickstoffbindung zu gestatten.

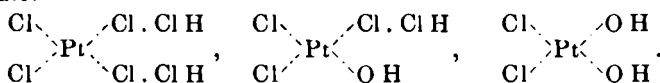
Setzt man das Metall einfach dreiwertig (CrCl<sub>3</sub>), so wären die Äquivalentnamen wieder da, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexammin. 3 und 6 wären dann die bis jetzt bekannten Grenzen. Die rationellen Namen, die vielleicht jedoch nie in Anwendung kommen, wie Triammin, Monotriammin, Bimonotriammin, Ditriammin, Monoditriammin, passen natürlich in beiden Fällen in gleicher Weise.

entscheidend gelöst wird, lernen wir im Silberplatinchlorüre, Co-maille's  $\text{Ag Cl}$ ,  $\text{Pt Cl}_2$ , das normale Silberplatinchlorid,



in dem daraus durch Erhitzen der Flüssigkeit entstehenden Norton-schen Platinchlorid,  $\text{PtCl}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ , eine Oxychlorsäure,  $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt} \begin{array}{l} \nearrow \text{Cl}_2 \text{H} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ ,

und endlich als Zersetzungsprodukt daraus das Hydroxylchlorid,  $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt}(\text{OH})_2$ , kennen, oder nebeneinander die drei Chlorplatinhydrate:



Meine Auffassung der Chlorosäuren und ihrer Salze (der Chloriddoppelsalze), als in ganz derselben Weise gebaut wie die Metaldiammine (Dicyane und Dinitrosyle), gewinnt hierdurch eine besondere Stütze. Es sind immer, wie ich schon früher bemerkt habe, die Angriffspunkte des zweiwerthigen Platins, welche nach aussen chemisch zur Bildung von Chlorosäuren wie von Stickstoffbasen und -säuren Veranlassung geben.

Von Haldor Topsøe liegen (D. Vidensk. Selsk. Forb.) Krystallographische Untersuchungen vor über eine Reihe von Doppeltplatonitriten, nämlich der schon hier erwähnten, von L. F. Nilsson dargestellten Doppelsalze. Es ist ein weiterer Beitrag zu der verdienstvollen Reihe von Untersuchungen, womit dieser Verfasser die in unseren Tagen immer wichtigere chemische Krystallographie bereichert. Für Auszüge eignet sich die Abhandlung nicht.

Von Th. Hjortdahl finden sich in „Forhandl. i Vidensk. Selsk. i Christiania“ folgende Aufsätze, enthaltend krystallographische und optische Untersuchungen über: 1) einige Salze von Piperidinbasen, 2) Blei- und Quecksilberbromid, 3) über selensaures und schwefelsaures Chinin.

Von Piperidin werden in fraglicher Hinsicht untersucht: das salzsaure Salz und dessen Doppelsalze mit Gold-, Platin- und Zinnchlorid, und von Methylpiperidin das einfache salzsaure Salz und das Chlorgoldsalz, beide geometrisch und optisch isomorph mit den entsprechenden vom Piperidin. — Die beiden Metallbromide wurden zur krystallographischen Bestimmung schön krystallisirt erhalten bei Einwirkung von Brom auf das mit starkem Alkohol versetzte Metall und langsamer Verdampfung der so erhaltenen Lösung. — Das saure Selenat von Chinin wurde neu dargestellt und analysirt. Wegen der zum Theil recht bedeutenden Abweichung in krystallographischer Hinsicht von den von Hahn gemachten Angaben über das saure Chininsulfat

wurde auch dieses von neuem untersucht, und das für das Selenat gefundene Axenverhältniss  $a : b : c = 0.9804 : 1 : 0.3110$  fast ganz genau auch hier wiedergefunden. In optischer Hinsicht ist der Unterschied grösser.

Derselbe Verfasser liefert auch (Nyt Magazin for Naturvidenskab) Analysen von Bergarten norwegischer Fundorte, Anorthitolirvinstein von Gron, Saussuritgabbro von verschiedenen Localitäten, Hypersthenfels von Ramsås und Silurkalkstein von Mjøndalen.

W. C. Brögger's schöne Untersuchungen über norwegische Mineralien, wie über das Krystallsystem des Mosandrites und Astrophyllites und über Thomsonit von Loven, finden sich schon in der „Zeitschrift für Krystallographie“, weshalb ich mich hier um so eher mit der blossen Erwähnung begnüge.

Es erübrigt endlich noch, eine Entdeckung zu erwähnen, die, wenn sie auch noch nicht ganz klar liegt, aus natürlichen Gründen ein ausnehmend grosses Interesse bieten muss. „Norske Videnskab. Selskabs Förhandl.“ enthalten nämlich in dem während dieses Sommers erschienenen Heft eine Abhandlung von

Tellef Dahll: „Ueber Norwegium, ein neues schweres Metall“.

Es handelt sich also um ein neuentdecktes Element, und zwar aus einer Gruppe, in der Entdeckungen, wie die fragliche allerdings in unseren Tagen kaum zu erwarten waren.

Theils aus der oben genannten, gedruckten Abhandlung, theils aus später persönlich vom Verfasser erhaltenen, brieflichen Nachrichten in Bezug auf denselben Gegenstand, theile ich in Kurzem Folgendes mit.

Auf einer kleinen Insel, Oterö, in der Nähe von Kragerö, woselbst Hr. Dahll als Bergmeister wohnt, wurde am Ende des vorigen Jahres ein Kalkspathgang mit kleinen Mengen von Kupfernickel und Nickelglanz aufgefunden. Bei der Analyse des Nickelglanzes ergab sich neben Nickel, Kobalt, Eisen, Arsenik und Schwefel in der Schwefelwasserstofffällung nach Ausziehen des Arsens mit Schwefelammonium die schwarze Schwefelverbindung des neuen Metalles. Es wurde nun die ganze, bei der Sprengung gewonnene Erzmenge (10 Kilo) in Flammenöfen gut geröstet, dann in Säure gelöst und das aus der sauren Lösung mit Schwefelwasserstoff Gefällte getrocknet und wiederum geröstet. Das so dargestellte Oxyd liess sich leicht zu Metall reduciren.

Das in dieser Weise zunächst erhaltene Metall zeigte sich bei genauerer Prüfung mit Kupfer verunreinigt, so wie auch gewisse, zuerst wahrgenommene Farbenreactionen (wie grüne Fällung mit Kali u. s. w.) dadurch veranlasst waren. Zur vollständigen Entfernung des Kupfers wurde die schwach saure Salzsäurelösung mit Wasser in grosser Menge versetzt. Das Metall fällt als Oxychlorid, während Kupfer in Lösung bleibt.

Wie in der soeben erwähnten Reaction, so zeigte das Metall überhaupt, wie ich nicht umhin kann, besonders zu bemerken, eine auffallend grosse Aehnlichkeit mit Wismuth. Das wenn auch nicht in ganz reinem Zustande untersuchte, specifische Gewicht des Metalles wurde zu 9.441, das Atomgewicht (aus dem Sauerstoffgehalte des freilich auch nicht völlig reinen Oxydes berechnet) zu 145.952 nach  $\text{RO}$  oder 218.928 nach  $\text{R}_2\text{O}_3$ , endlich der Schmelzpunkt des gereinigten Metalles zu etwa  $254^\circ$  bestimmt, während bekanntlich für Wismuth die entsprechenden Zahlen 9.8, 210 und 264 sind. Die Oxyde beider Metalle sind schmelzbar und geben vor dem Löthrobre auf Porcellan einen metallischen Anflug. Mit den Lösungen von beiden giebt Jodkalium einerlei Reactionen u. s. w. Was jedoch dessenungeachtet sehr für eine wirkliche Verschiedenheit zu sprechen scheint, ist die Löslichkeit des Oxydhydrates theils in kaustischem Kali, theils in Ammonium- und Natriumcarbonat in grossem Ueberschuss beim Kochen, während Wismuthoxyd sich darin wenig oder nicht löst. Besonders deutlich tritt der Unterschied bei den Carbonaten hervor.

Wenn sich diese Unterschiede völlig bewähren, so wird die weitere chemische Untersuchung gar keine Schwierigkeiten bieten. Uebrigens wird wohl die in nahe Aussicht gestellte, spectralanalytische Prüfung von besonders kompetenter Hand die Frage über die Selbstständigkeit des Metalles bald zur endgültigen Entscheidung bringen.

Schliesslich mag bemerkt werden, dass sich das Metall auch in einigen anderen Nickelglanzen hat nachweisen lassen.

#### 440. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Henry Brunner in Appleton Widnes. Neuerungen in der Fabrikation von Alkali. (Engl. P. No. 3166, v. 10. August 1878.) Der Erfinder will die Bildung von Cyaniden praktisch ganz und gar vermeiden und die Menge Kohle sehr verringern, indem er zunächst das Gemisch von Sulfat und Kalk bis zum Schmelzpunkt des ersteren erhitzt und dann Kohle hinzufügt. Da aber das Erhitzen bis zum Schmelzen des Sulfats bei Abwesenheit von Kohle sehr viel Zeit verlangt, so setzt er einen Theil der Kohle (25—75 pCt.) dem Gemisch von vornherein zu und fügt den Rest am Schluss der Schmelzoperation hinzu.

Aug. Behne in Harburg. Siedepfanne in Combination mit Trocken- und mechanischen Austragevorrichtungen bei der Salzbereitung. (D. P. No. 6046, vom 3. December 1878.) Die Soole, die in zwei Störpfannen zur Soggung vorbereitet wird, gelangt aus diesen abwechselnd in die Siedepfanne. Hängearme, die sich mit angemessener Geschwindigkeit bewegen, krücken das Salz aus und