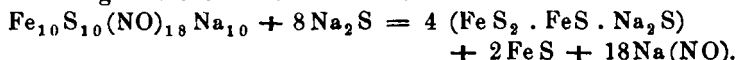


Sulfoferrat zu sein; sie geht beim Erwärmen allmählig in das eben genannte, zusammengesetzte Sulfid über, wobei Persulfide des Natriums auftreten, wie aus der Gleichung

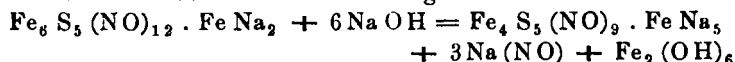


zu ersehen ist. Die für das Natriumsalz II. gegebene Formel lässt die Bildung dieses Sulfides voraussehen:



In der That ist es mir nicht gelungen, das zusammengesetzte Sulfid Schneider's bei dieser Reaction frei von Schwefeleisen zu erhalten; auch leitet das untersalpetrigsaure Salz in der Wärme eine Zersetzung ein, wie aus den kleinen Mengen entweichenden Ammoniaks zu entnehmen ist. Aus dem Ammoniumsalze I. lässt sich das Calcium-, Barium- und Magnesiumsalz II. herstellen und aus der Bariumverbindung können auch die anderen Salze II. erhalten werden.

Ich will nur noch bemerken, dass man in den Salzen I. das vierwerthige Radical $\text{Fe}_6\text{S}_3(\text{NO})_{12}$ und in den Salzen II. das siebenwerthige Radical $\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_9$ annehmen kann; der Uebergang von I. in II. wird dann durch die Gleichung



versinnlicht.

Fortgesetzte Studien müssen darüber Aufschluss geben, ob die aufgestellten Gleichungen sich mit den in Wirklichkeit stattfindenden Reactionen decken oder nicht. Ich behalte mir die Untersuchung über die nahen Beziehungen der Roussin'schen Salze zu den Nitroprussiden vor, durch welche ein klarer Einblick in die Constitution beider Salzarten zu gewinnen sein dürfte.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

493. C. Böttinger: Ueber die Zersetzung der Mesoxalsäure durch Schwefelwasserstoff.

[Mittheilung aus dem Laborat. d. techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 8. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich konnte ich zeigen, dass Glyoxylsäure ¹⁾ und Brenztraubensäure ²⁾ in wässriger, mit Silberoxyd versetzter Lösung durch Schwefelwasserstoff in die Reductionsprodukte ihrer geschwefelten Analoga übergeführt werden. Es blieb noch übrig, das Verhalten der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 198.

²⁾ ibid. Bd. 188.

Mesoxalsäure¹⁾ gegen dieselben Reagentien zu untersuchen. Der Versuch führte zu einem recht bemerkenswerthen Resultat.

Die verdünnte, wässrige Lösung krystallisirter Mesoxalsäure wurde mit Silberoxyd versetzt und ohne Berücksichtigung der in ziemlicher Menge entweichenden Kohlensäure viele Stunden lang mit Schwefelwasserstoff behandelt, die Flüssigkeit alsdann vom Schwefelsilber abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingeeengt. Der zurückgebliebene, gelbe Syrup wurde mit Aether behandelt, der ätherische Auszug verdampft, der Rückstand zur Krystallisation hingestellt. Es scheiden sich einige Krystalle aus, welche, wie die Untersuchung ergab, Oxalsäure waren. Die von denselben getrennte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und abgedampft. Das sich bei dieser Operation in kleiner Menge abscheidende Bariumoxalat wurde abfiltrirt.

Die Salzlösung kann auf dem Wasserbade vollkommen ausgetrocknet werden. Wird die concentrirte Lösung des Salzes mit Alkohol versetzt, so fällt ein feinkörniges Salz aus, welches, wenn auch bei verschiedenen Operationen gewonnen, eine annähernd constante Zusammensetzung besitzt (43—44 pCt. Ba, 15.99, 15.73, 15.50, 14.80 pCt. S), dennoch aber aus einem Gemisch von thioglycolsäurem und thiodiglycolsäurem Baryt besteht. Die wässrige Lösung des Salzes liefert mit den Lösungen schwerer Metallsalze charakteristisch gefärbte, sehr veränderliche Niederschläge, mit Barytwasser eine weisse Fällung von basisch thioglycolsäurem Baryt, welche bei Behandlung mit Kohlensäure in das in Wasser leicht lösliche, neutrale Salz zurückverwandelt wird. Es zeigt die ausserordentlich charakteristische Reaction mit Eisenchlorid, welche auch von mir schon früher beobachtet wurde, von der aber erst R. Andreasch²⁾ dargethan hat, dass sie der Thioglycolsäure eigenthümlich ist.

Die vom basisch thioglycolsäuren Baryt getrennte Flüssigkeit wurde angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die gewonnene Säure wurde in das Kalisalz übergeführt. Dieses zeigte die Eigenschaften des thiodiglycolsäuren Kalis, enthielt 14.6 pCt. S, während die Theorie 14.15 pCt. S fordert.

Die gefundenen Resultate sind einfach zu deuten. Das Molekül der Mesoxalsäure³⁾ wird zunächst in Kohlensäure und Glyoxylsäure

1) Die Säure bereitete ich nach Th. Deichsel's Angaben. Journ. pr. Chem. 93, 198. Der Autor bemerkt in seiner Abhandlung, es sei unvortheilhaft, mesoxalsaures Blei mit Schwefelwasserstoff zu zerlegen. In der That fand ich, dass dieses Verfahren zu Schwefelkörpern führt.

2) R. Andreasch, diese Berichte XII, 1390.

3) Ich möchte bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass jetzt 8 Körper bekannt sind, welche die Fähigkeit haben, an einem Kohlenstoffatom zwei Hydroxylgruppen zu fixiren. Es sind diese: Chloral, Glyoxylsäure, Mesoxalsäure. Der Grund dieser

gespalten, letztere Säure alsbald in Thioglycolsäure umgewandelt. Die unter den Produkten der Reaction aufgefundene Oxalsäure verdankt ihre Bildung höchst wahrscheinlich einer secundären Reaction.

Braunschweig, 6. October 1879.

494. Thomas Carnelley: Mendelejeff's periodisches Gesetz und die magnetischen Eigenschaften der Elemente.

(Eingegangen am 30. September.)

Im Jahre 1845 zeigte Faraday, dass man die gesammte Materie in zwei Klassen theilen könnte, in paramagnetische Körper oder solche, die vom Magneten angezogen werden und sich zwischen seine Pole gebracht, axial stellen und diamagnetische Substanzen, welche abgestossen werden und unter denselben Umständen die äquatoriale Lage einnehmen. Er bestimmte auch qualitativ die magnetischen Eigenschaften einer grossen Anzahl von Elementen im freien Zustande ¹⁾ und erhielt dabei folgende Resultate.

Paramagnetische Elemente.

N	O	Fe	Ni	Co	Mn	Pt	Os	Pd
Jr	Rh	Cr	Ti	Ce	C ²⁾	K ³⁾	U ⁴⁾	

Diamagnetische Elemente ⁵⁾.

H	Na ⁶⁾	Cu	Ag	Au	Hg	Zn	Cd	Pb	Sn	P
As	Sb	Bi	S	Se ⁷⁾	Cl	Br	J	Tl ⁸⁾	Si ⁹⁾	

Vergleicht man die in diesen beiden Klassen enthaltenen Elemente, so sucht man vergeblich irgend eine hervorragende Beziehung zwischen ihren magnetischen und chemischen Eigenschaften. In beiden Gruppen finden wir Metalle und Nichtmetalle, und in dieser Zusammenstellung sind manche Körper getrennt, welche anderweitig in

Erscheinung ist höchst wahrscheinlich der, dass die Gruppe ---C=O mit Atom-complexen verbunden ist, welche stark saure Eigenschaften besitzen. In der aromatischen Reihe dürften Aldehyde und Ketone ziemlich leicht Wasser fixiren, da ja der Rest $(\text{C}_6\text{H}_5)^1$ stark saure Natur besitzt.

¹⁾ Experimental Researches in Elektriciry, Vol. III.

²⁾ Ganot's Physics, S. 807.

³⁾ Lamy, Ann. Chim. Phys. LI, 305.

⁴⁾ Verdet, siehe Lloyd's Treatise on Magnetism.

⁵⁾ Uran und Wolfram zeigen nach Faraday's Angaben zusammen sehr schwache diamagnetische Eigenschaften; die von Wolfram in freiem Zustande sind indessen nicht bestimmt worden.

⁶⁾ Nach Faraday ist Natrium stark diamagnetisch, während Lamy es als schwach paramagnetisch hinstellt.

⁷⁾ Becquerel.

⁸⁾ Crookes.

⁹⁾ Lamy, l. c.