Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 3

1885

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

(REFERATE, PATENTE, NEKROLOGE.)

(REDACTEUR: FERD. TIEMANN.)

ACHTZEHNTER JAHRGANG.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11

1885.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Bemerkungen über das Princip der grössten Arbeit von Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [6] III, 368). Die Bemerkungen des Verfassers knüpfen an die calorimetrische Untersuchung der Fluorverbindungen an, welche derselbe in Gemeinschaft mit Guntz veröffentlicht hat (*diese Berichte* XVII, Ref. 96, 127, 153). Verfasser bespricht die Art der Anwendung seiner thermochemischen Grundsätze und betont dabei, dass man keineswegs annehmen dürfe, die bei höheren Temperaturen dissociationsfähigen Körper seien schon bei gewöhnlicher Temperatur spurenweise zersetzt. Er führt zum Beweise an, dass er Knallgasgemische während fünfzehn Jahren aufbewahrt habe, ohne dass sich eine Spur von Wasserdampf darin gebildet, oder ebenso Ammoniakgas ohne die geringste Zersetzung. Auch habe er zugeschmolzene Glasgefässe geöffnet, in welchen seit der Zeit der römischen Kaiser wässrige Flüssigkeiten (Weine) eingeschlossen waren, und keine Spur von Wasserstoff oder Sauerstoff darin gefunden. — Ferner hebt Verfasser hervor, dass man die vorübergehende Bildung von secundären Verbindungen (Hydraten, sauren und Doppelsalzen u. s. w.) deren Existenz bekannt sei, bei der Beurtheilung des Mechanismus chemischer Vorgänge in keinem Falle vernachlässigen dürfe, wie dies bisher geschehen.

Horstmann.

Ueber die Berührungspunkte zwischen dem Periodengesetze von Mendelejeff und dem Gesetze der Densitätszahlen von J. A. Groshans (*Rec. trav. chim.* III, 310). Verfasser bespricht den Zusammenhang der specifischen Gewichte mit den Atomgewichtsperioden und bezieht sich dabei auf ein von ihm aufgestelltes Gesetz (*diese Berichte* XVII, 371).

Horstmann.

Ueber die Vertheilung des Blutfarbstoffs zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff; ein Beitrag zu der Lehre von der chemischen Massenwirkung von G. Hüfner (*J. pr. Chem.* XXX, 68).

Verfasser hat über den bezeichneten Gegenstand neue Versuche angestellt und dieselben in etwas anderer Art berechnet als früher (*diese Berichte* XVI, 1510). Die Resultate stimmen ziemlich gut mit dem Guldberg-Waage'schen Gesetze der Massenwirkung. Horstmann.

Ueber ein praktisches, spectroskopisches Verfahren von Eug. Demarçay (*Compt. rend.* 99, 1022—1024). Verfasser benutzt zur Erzeugung der Funken (5 mm) einen Inductor, dessen Hauptspule 0.115 m inneren Durchmesser hat, 0.23 m lang und 1.320 kg schwer ist und dessen Inductionsrolle 3.4 kg wiegt. Der Draht beider Rollen hat 1 mm Dicke; der Eisenkern ist 27 mm dick und 680 g schwer. Der Condensator ist dreifach so gross, als er für solche Dimension zu sein pflegt. 6—9 Elemente zu je 2 oder 3 verbunden erzeugen den Strom. Der Funke ist ruhig und giebt glänzende Spectren, in denen dasjenige der Luft nur schwach oder gar nicht wahrnehmbar ist. Gabriel.

Wirkung des Inductionsfunkens auf Phosphortrifluorid von H. Moissan (*Compt. rend.* 99, 970—973). Wenn man durch trockenes, über Quecksilber abgesperrtes Phosphortrifluorid den Inductionsfunken schlagen lässt, so setzt sich Phosphor an den Glaswandungen ab, das Gasvolumen vermindert sich und lässt sich theilweise durch Wasser absorbiren (welches darnach Phosphorsäure enthält), während der nicht absorbirte Rest unverändertes Trifluorid darstellt. Die Wirkung des Funkens scheint demnach durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\underset{8\,\text{Vol.}}{4\,PF_3} + \underset{2\,\text{Vol.}}{PF_3} = \underset{6\,\text{Vol.}}{3\,PF_5} + 2\,P$$

Ist das Trifluorid nicht mit Kaliumhydrat getrocknet, so bildet sich durch den Funken neben Phosphor Fluorsilicium, indem das Glas angegriffen wird, und das resultirende Gasgemisch vermag Jod aus Jodkaliumlösung frei zu machen. Gabriel.

Modificationen von Natriumsulfat von Spencer Umfreville Pickering (*Chem. Soc.* 1884, 686—690). Die Bestimmungen der Lösungswärmen metallischer Sulfate hat verschiedenen Forschern für ein und dieselbe Verbindung so weit abweichende Resultate ergeben, dass die Ursache der Differenzen nicht mehr in den Versuchsfehlern liegen kann. Verfasser hat daher die Lösungswärme des wasserfreien Natriumsulfats untersucht und gefunden, dass das bei 150° C. oder niedrigerer Temperatur entwässerte oder durch Kochen der gesättigten Lösung wasserfrei ausgeschiedene Salz 57 Cal., das bis zur Rothgluth erhitzte Salz 760 Cal., das vorher geschmolzene Salz 857 Cal. entbinde. Das entwässerte Natriumsulfat erfährt sonach, wenn es über 150° erhitzt wird, eine Veränderung, welche jedoch erst bei Rothgluth, aber

noch unter der Schmelztemperatur, sich vollendet, indem die grössere Wärmeausgabe des geschmolzenen Salzes durch Berthelot's Untersuchungen über die geschmolzenen Salze (*Ann. Chim. Phys.* 29, 312) Erklärung findet. Die bei höherer Temperatur erhaltene (β-) Modification scheint beim Aufbewahren unverändert zu bleiben, das geschmolzene Salz dagegen zeigte nach drei Monaten eine Lösungswärme von nur noch 438 Cal. Thomsen giebt nach seinen Versuchen an, dass 9 Mol. Krystallwasser im schwefelsauren Natrium mit einer Energie je gleich 1873 Cal., das zehnte jedoch mit einer Energie gleich 2360 Cal. gebunden seien. Setzt man aber in der Berechnung statt der von Thomsen angenommenen Lösungswärme des wasserfreien Sulfats (460 Cal. für das geschmolzene Salz) die vom Verfasser für das normale wasserfreie Sulfat (α-Modification) gefundene, so ergeben sich für das zehnte Molekül nur 1960 Cal., so dass es mit gleicher Energie wie die übrigen gebunden erscheint. Schertel.

Ueber das Doppelsalz Magnesiumammoniumchlorid zur Bereitung der Magnesiamixtur von Loges (*Chemik.-Zeitg.* VIII, 1743). Dieses Salz ist wegen seiner grösseren Reinheit und weil es in nicht hygroskopischen Krystallen erhalten wird, dem gewöhnlich gebrauchten Magnesiumchlorid vorzuziehen. Zur Bereitung der Mixtur werden 70 g des Doppelsalzes mit 55 g Chlorammonium in 1 Liter $2^1/_2$ procentiger Ammoniakflüssigkeit gelöst. Schertel.

Ueber einige Vanadate von Aminen von G. H. Bailey (*Chem. Soc.* 1884, 690—695). Die Ortho- und Pyrovanadate von Aminen der Fettsäurereihe konnten nicht krystallisirt werden, sie gingen bei fortgesetzter Concentration rasch in die sauren Salze über. Die Metavanadate der Monamine aus der Fettsäurereihe bilden weisse Krystalle; alle Metavanadate sind frei von Krystallwasser. Dargestellt wurden die Salze:

$N(CH_3)H_3 . VO_3$, $N(C_2H_5)H_3 . VO_3$, $N(CH_3)_2H_2 . VO_3$, $N(C_2H_5)_4 VO_3$.

Die sauren vanadinsauren Salze scheiden sich aus den gelben Lösungen in glänzend rothen Krystallen, ähnlich dem Kaliumdichromat, aus. An der Luft verlieren sie einen Theil des Krystallwassers. Dargestellt wurden:

$2[N(CH_3)H_3]_2O, 3V_2O_5, 3H_2O$; $2[N(CH_3)_2H_2]_2O, 3V_2O_5, 4H_2O$;
$3[N(CH_3)_3H]_2O, 5V_2O_5, 7H_2O$; $2[N(C_2H_5)H_3]_2O, 3V_2O_5, 3H_2O$.

Schertel

Löslichkeit des Glases von E. Bohlig (*Zeitschr. anal. Chem.* 23, 518—519). Bei der Prüfung einer Anzahl Glaskolben (von der Firma F. Walther in Stützerbach) ergab sich, dass alle 2 Sekunden durch 100 ccm kochendes Wasser soviel kieselsaures Alkali aus dem

Glase gelöst wurde, dass $^1/_{10}$ ccm Oxalsäure ($^1/_{10}$ norm.) dadurch neutralisirt wurde, und dass sich dies auch nach beliebig langer Dauer des Versuchs in gleicher Weise zeigte. Will.

Ueber Fluorapatite von A. Ditte (*Compt. rend.* 99, 967—970). In den Fluorapatiten (vergl. *diese Berichte* XVII, p. 603 R.) kann statt der Phosphorsäure auch Arsen- oder Vanadinsäure fungiren. So entstehen Fluorarseniate, wenn man im Platintiegel 1 Theil Metallarseniat (des Calciums, Strontiums, Baryums oder Magnesiums) mit etwa 3 Theilen neutralem Fluorkalium und einem grossen Ueberschuss von Chlorkalium erhitzt und die erkaltete Masse mit Wasser auslaugt, oder wenn man das betreffende Fluormetall mit Arsensäure (oder besser mit Ammoniumarseniat, wobei ein Porzellantiegel anzuwenden ist) und viel Chlorkalium erhitzt. Calciumfluorarseniat, (Ca_3, $2\,AsO_4$).CaF_2 bildet glänzende, sechsseitige Prismen mit Endpyramiden und löst sich leicht in verdünnten Säuren. Fluorvanadate lassen sich in analoger Weise aber mit geringerer Ausbeute bereiten, weil Nebenreaktionen eintreten; der wässerige Auszug der Schmelze von Fluorcalcium, Arsensäure und überschüssigem Chlorkalium ist nämlich gelb und enthält viel Vanadin und Kalk, durch das Fluorcalcium was die Vanadinsäure zersetzt; andererseits muss ein gewisser Ueberschuss von Fluorcalcium vorhanden sein, sonst wird das Fluorvanadat von der Schmelze angegriffen. Das Calciumsalz (Nadeln) war darstellbar, das Strontiumsalz enthielt vanadinsaures Strontium, mit Baryum und Magnesium wurden nur lösliche Fluorverbindungen erhalten. Gabriel.

Ueber den Astrachanit von W. Markownikow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (I), 690). Die Analyse einer Probe von Astrachanit, welche einem der zahlreichen nördlich vom Kaspi-See in der Nähe der Mündung der Wolga gelegenen Salzsee entnommen worden war, ergab folgendes Resultat:

H_2O	21.81	pCt.
MgO	11.72	»
Na_2O	18.46	»
CaO	0.25	»
SO_3	47.57	»
Na	0.19	»
Cl	0.30	»

oder Na_2SO_4 = 42.25 pCt., $MgSO_4$ = 35.16 pCt. und H_2O = 12.81 pCt. (ausserdem $CaSO_4$ = 0.61 pCt. und $NaCl$ = 0.49 pCt.) was ziemlich genau der von G. Rose für den Astrachanit (Astrakanit) gegebenen

Formel: $Na_2SO_4 + MgSO_4 + 4H_2O$ entspricht. Der Astrachanit bildet meistens grosse Lager, und zwar, merkwürdiger Weise, unter den Ablagerungen von Kochsalz, obgleich nach den Löslichkeits-Verhältnissen dieser Salze das Gegentheil zu erwarten wäre.

Jawein.

Analytische Chemie.

Ersatz für das Chlorcalciumrohr bei Elementaranalysen von S. Schmitz (*Zeitschr. analyt. Chem.* 23, 515—517). An Stelle von Chlorcalcium als Absorptionsmittel für Wasser bei Elementaranalysen verwendet der Verfasser eine Combination von glasiger Phosphorsäure und concentrirter Schwefelsäure in einem eigens dazu construirten Apparat, welcher von C. Gerhardt in Bonn angefertigt ist und dessen Abbildung und nähere Beschreibung im Original nachgesehen werden muss. wm.

Trichter zum Filtriren bei Luftabschluss oder in einem beliebigen Gasstrome von F. Allihn (*Zeitschr. anal. Chem.* 23, 517). Der Trichter hat oben eine cylindrische Verlängerung von 1—2 cm Höhe, in welche ein in der Mitte mit Tubus versehener Deckel gut eingeschliffen ist. In dem Tubus befindet sich ein Stopfen und in der Bohrung des letzteren ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr. Der Trichter sitzt vermittelst eines durchlochten Stopfens auf dem ein seitliches Ansatzrohr tragenden Filtrirkolben. Um Luftzutritt zu vermeiden, wird die durch den Tubus gehende Glasröhre mit dem Ansatzrohr des Filtrirkolbens durch einen Schlauch verbunden. — Um in einem bestimmten Gasstrom zu filtriren, müssen doppelt durchbohrte Stopfen in Anwendung gebracht werden, so dass der betreffende Gasstrom durch eine Bohrung des Tubus eingeleitet, durch eine zweite aus dem Trichter wieder herausgeführt und nach dem Kolben gebracht wird, aus welchem er durch eine zweite Bohrung des im Kolbenhalse befindlichen Stopfens wieder entweicht. Auf diese Weise können hygroskopische Substanzen in einem trockenen Luftstrome, leicht oxydirbare Substanzen in einem Kohlensäurestrome u. s. w. filtrirt werden. Die Zeichnung des Apparates siehe im Original. Derselbe kann von Warmbrunn & Quilitz in Berlin bezogen werden. wm.

Ueber die Stickstoffbestimmung nach der Natronkalkmethode in einem eisernen Verbrennungsrohre unter Anwendung eines Leuchtgasstromes von G. Loges (*Chemiker-Zeitung* VIII, 1741—1743).

Das im Laboratorium der agriculturchemischen Versuchsstation in Kiel mit Erfolg angewendete Verfahren wird ausführlich mit Anführung von Beleganalysen beschrieben. Dasselbe gestattet in acht Arbeitsstunden mit zwei Verbrennungsöfen bequem 24 Stickstoffbestimmungen auszuführen. Schertel.

Apparat zur Stickstoffbestimmung mit Kupferoxyd und Vergleich dieser Methode mit derjenigen von Ruffle von Charles W. Dabney jr. und B. von Herff (*Amer. Chem. Journ.* 6, 234—241). Die beigefügte Zeichnung zeigt 2 Verbrennungsöfen, 2 Verbrennungsröhren nebst 2 Schiff'schen Stickstoffsammelapparaten in Verbindung mit einer Pumpe zum Evacuiren der Röhren. Der Vergleich der Dumas'schen Methode mit der Ruffle'schen (*diese Berichte* XIV, 1119, Calcination mit Schwefel, Kohle, Natronkalk und Natriumhyposulfit) ergiebt, dass bei Düngerstoffen mit wenig Stickstoff beide Methoden gleich gute Resultate geben, welche bei ersterer zu hoch, bei letzterer zu niedrig ausfallen. Gabriel.

Bericht über Patente

von **Rud. Biedermann.**

Eustace Carey und Ferd. Hurter in Widnes. Verfahren zur Darstellung von Ammoniak aus schwefelsaurem Ammoniak mit gleichzeitiger Verwerthung der darin enthaltenen Schwefelsäure. (D. P. 30198 vom 26. April 1884.) Ein Aequivalent Ammoniumsulfat wird mit 1 Aequivalent Natriumsulfat trocken oder in Lösung innig mit einander gemischt. Das Salzgemisch wird auf 350—370° erhitzt. Das Ammoniumsulfat wird dann zersetzt. Die Schwefelsäure bildet mit dem Natriumsulfat Bisulfat, während das Ammoniak entweicht. Die Reaktion geht in einer Atmosphäre von Wasserdampf leicht von statten. Das zurückbleibende Bisulfat wird mit Kochsalz erhitzt, um neutrales Sulfat und Salzsäure zu gewinnen, oder es wird zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid benutzt. Aus dem neutralen Natriumsulfat und dem Ammoniak können, unter Mitwirkung von Kohlensäure, Soda und Ammoniumsulfat gewonnen werden.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Neuerung in dem unter Patent No. 26016 geschützten Verfahren zur Darstellung von violetten Farbstoffen durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (Phosgen) auf tertiäre aromatische Monamine in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder ähnlich wirkenden Condensationsmitteln. (Zusatz zu No. 26016, vgl. diese Berichte XVII, S. 60; D. P. 29943 vom 10. Juli 1884.) Bei Anwendung von Chlorzink als Condensationsmittel wird folgendermaassen verfahren:

In 100 Theile Dimethylanilin werden 18—20 Theile Chlorkohlenoxyd bei 20° C. eingeleitet, und nach 24stündigem Stehen fernere 50 Theile Dimethylanilin und 30 Theile gepulvertes Chlorzink eingetragen. Dann wird unter beständigem Rühren bei 40—50° C. Chlorkohlenoxyd bis zur Gewichtszunahme von 20 Theile eingeleitet und die Reaktion durch 6stündiges Erwärmen auf 50° C. zu Ende geführt. Aus der erhaltenen Farbstoffschmelze wird in bekannter Weise durch Uebersättigen mit Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf die Farbstoffbase abgeschieden und solche zweckmässig in ihr Sulfat umgewandelt. Aus der heissen Lösung des letzteren kann man durch Zusatz von Kochsalz das schön krystallisirende Chlorhydrat des Methylvioletts abscheiden.

Verein chemischer Fabriken in Mannheim. Verfahren zur Darstellung hexalkylirter Leukaniline durch Einwirkung von Ameisensäure, deren Salze und Aethern auf tertiäre aromatische Aminbasen bei Gegenwart von Condensationsmitteln. (D. P. 29964 vom 13. Juni 1884.) Um Hexamethylleukanilin zu erhalten, werden 3 Theile Dimethylanilin mit $1^1/_2$ Theile Amylformiat gemischt. Die Mischung wird mit 3 Theilen Aluminiumchlorid versetzt, wobei Blaufärbung der Masse eintritt. Nach längerem Erhitzen auf 100—130° wird die zähflüssige Schmelze in Wasser gegossen und mit Natronlauge alkalisch gemacht, worauf das überschüssige Dimethylanilin im Dampfstrom abdestillirt wird. Der krystallinische Rückstand besteht zum grössten Theil aus Hexamethylleukanilin, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$3C_6H_5N(CH_3)_2 + CHOOC_5H_{11} = H_2O + C_5H_{11}OH + CH\begin{cases}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}.$$

Durch Oxydationsmittel geht dasselbe in ein schönes Blauviolett über. Statt des Ameisensäureäthers kann man auch freie Ameisensäure oder ein ameisensaures Salz anwenden.

Emil Erlenmeyer in Frankfurt a./M. Verfahren zur Darstellung rother, violetter und blauer Farbstoffe der Ros-

anilinreihe durch Oxydation gewisser Combinationen von methylirten Aminen mit primären, sekundären und tertiären aromatischen Aminen. (D. P. 30357 vom 21. Februar 1884.) Die leichte Bildung von Methylviolett durch Erhitzen von Dimethylanilin mit Kupferchlorid haben den Erfinder zu dem Schluss geführt, dass mit Stickstoff verbundenes Methyl im allgemeinen besonders gut zur Herstellung von Kohlenstoffcondensation geeignet sei. Durch Combination von Mono- oder Dimethylanilin mit primären, secundären und tertiären aromatischen Aminen lassen sich durch Einwirkung von Oxydationsmitteln Pararosanilin, Rosanilin u. s. w. erzeugen. Andererseits wird man aus dem Methylviolet durch Combination mit Anilin bezw. Diphenylamin unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln Pararosanilin und Diphenylaminblau herstellen können. Man kann hierbei sowohl das Arsensäure-, als auch das Nitrobenzolverfahren anwenden.

Zur Darstellung von Pararosanilin z. B. werden 120 Dimethylaniline, 465 Anilin und 920 75procentiger Arsensäure oder 123 Methylviolet, 501 Anilin und 558 Arsensäure bis auf 180° erwärmt, bis die Masse nach dem Erkalten fest wird. Dann wird diese, wie gebräuchlich, weiter verarbeitet. Oder man erwärmt 180 Dimethylanilin, 300 salzsaures Anilin, 555 Nitrobenzol und 15 Eisenfeile, beziehungsweise 205 Methylviolett, 502 salzsaures Anilin, 555 Nitrobenzol und 15 Eisenfeile auf 180°.

Violette und blaue Farbstoffe werden erhalten durch Oxydation von Combinationen von methylirten Aminen Methylviolett, benzylirtem Methylviolett mit secundären und tertiären aromatischen Aminen entweder nach dem Kupferchloridverfahren oder indem man Methylphenylnitrosamin mit Dimethylanilin oder Diphenylamin, beziehungsweise Diphenylnitrosamin mit Mono- oder Dimethylanilin unter Mitwirkung von Chlorzink auf einander einwirken lässt.

H. Müller in Hersfeld. Verfahren zur Herstellung von substituirten Benzaldehyden und von substituirtem Indigo. (Theilweise abhängig vom Patent 19768 der Badischen Anilin- und Sodafabrik, vergl. diese Berichte XV, S. 2649; D. P. 30329 vom 12. Juni 1883.) Chlorirt man Benzaldehyd bei Gegenwart von wasserentziehenden Körpern, z. B. Schwefelsäure mit oder ohne Jod, so erhält man Metachlorbenzaldehyd als eine farblose, bei 206° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.246 bei 15° C. Beim Nitriren dieses entsteht vorzugsweise Metachlororthonitrobenzaldehyd, das aus der Nitrirmischung mit Eiswasser ausfällt und wiederholt aus Alkohol krystallisirt, gelbliche Nadeln bildet, die bei 60° schmelzen. Löst man dieses Metachlororthonitrobenzaldehyd in Aceton, versetzt diese Lösung mit etwas Wasser und dann mit verdünnter Natronlauge,

so scheidet die Lösung nach kurzer Zeit Chlorindigo ab. Diese Umwandlung des *m*-Chlor-*o*-nitrobenzaldehyds in Chlorindigo ist nur abhängig vom Patent 19768 auszuführen.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung und Trennung von β-Naphtylaminsulfosäuren, sowie zur Gewinnung von Azofarbstoffen aus einer derselben. (D. P. 29084 vom 2. März 1884.) Die von der Badischen Anilin- und Sodafabrik im D. P. 20760 (vergl. diese Berichte XVI, S. 448) beschriebene, schwerlösliche β-Naphtylaminmonosulfosäure ist nach den Erfindern ein Gemenge von drei isomeren Säuren. Die Trennung wird folgendermaassen ausgeführt. Es werden die Natronsalze der Säuren hergestellt und mit der sechsfachen Menge 95procentigen Alkohols ausgekocht. Etwa die Hälfte geht in Lösung. Aus der wässerigen Lösung des in Spiritus schwer löslichen Theiles wird durch Salzsäure eine β-Naphtylaminsulfosäure gefällt, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser kurze, dicke Prismen bilden, die in 200 Theilen siedenden, in 1000 Theilen 15° warmen Wassers löslich, in Spiritus fast unlöslich sind. Die Lösungen der Säure sowie ihrer Salze fluoresciren blau. Durch Einwirkung von salpetriger Säure erhält man eine in Wasser schwer lösliche Diazoverbindung von grüngelber Farbe.

Aus dem in Spiritus leicht löslichen Theil der Natronsalze werden die Säuren abgeschieden und diese durch Kochen mit Baryumcarbonat in Baryumsalze umgewandelt. Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich ein etwa 10 pCt. der ursprünglichen Menge betragender Theil ab. Dieses Salz ist das von der Farbfabrik vorm. Brönner im Patent 22547 (vergl. diese Berichte XVI, S. 1517) beschriebene. Die grüngelbe Diazoverbindung ist in Wasser ziemlich löslich.

In Lösung ist das Baryumsalz einer bisher nicht bekannten β-Naphtylaminmonosulfosäure. Die wässerigen und alkoholischen Lösungen der leicht löslichen Salze sowie der freien Säure fluoresciren rothblau. Die Säure krystallisirt in perlmutterartigen Blättchen, löst sich in 260 Theilen siedenden und in 590 Theilen 15° warmen Wassers; in Spiritus ist sie fast unlöslich. Aus der schwerlöslichen Diazoverbindung lässt sich durch Zersetzen mit kochendem Wasser eine neue β-Naphtolmonosulfosäure gewinnen, deren Natronsalz eine grünblau fluorescirende, wässerige Lösung giebt. Auf Zusatz von Diazonaphtonsäure entsteht ein rother, durch Kochsalz ausfällbarer Farbstoff.

Auch durch die verschiedene Löslichkeit der Natronsalze in kaltem Alkohol lässt sich die neue Säure von der in kaltem Alkohol schwerlöslichen Brönner'schen trennen.

Durch Combination der neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure mit α- und β-Naphtolsulfosäuren erhält man ponseaurothe Farbstoffe, deren

Nuance von denen verschieden ist, welche die analogen aus den isomeren Säuren hergestellten Farbstoffe zeigen.

Um die Ausbeute an der neuen Säure möglichst zu steigern, muss man den Sulfurirungsprocess folgendermaassen leiten:

1 Theil β-Naphtylamin wird mit 3 Theilen rauchender Schwefelsäure von 20 pCt. Anhydridgehalt auf 70—80° erwärmt, bis eine Probe sich in Ammoniak klar löst. Dann giesst man das Säuregemenge in die 10fache Menge kalten Wassers und filtrirt nach einiger Zeit die abgeschiedene, schwer lösliche Säure ab. Durch Umwandlung in die Natronsalze u. s. w. erhält man, wie vorhin beschrieben, die einheitlichen Säuren. Die Ausbeute an der neuen Säure nach diesem Verfahren beträgt 68—70 pCt.

Verein chemischer Fabriken in Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Hydrazotoluoldisulfosäure, bezw. bromirter Hydrazobenzoldisulfosäure und Phenolen, Naphtolen und deren Sulfosäuren. (D. P. 29957 vom 19. Februar 1884.) Die von Neale beschriebene durch Reduktion von *o*-Azotoluoldisulfosäure dargestellte Hydrazotoluoldisulfosäure (Lieb. Ann. 203, S. 76) wird von den Patentinhabern als Tolidindisulfosäure erklärt, weil sie von der durch Reduktion von *o*-Nitrotoluoldisulfosäure erhaltenen Amidosäure verschieden ist, nicht den Charakter einer Hydrazoverbindung hat und deshalb nur nach Analogie der Hydrazobenzoldisulfosäure von Brunnemann (Lieb. Ann. 202, S. 351) gebildet sein kann, von welch letzterer nachgewiesen ist, dass sie Benzidindisulfosäure ist. Nachdem die Säure $(NH_2)_2C_{14}H_{10}(SO_3H)_2$ in die Tetrazoverbindung umgewandelt worden ist, kann man durch Einwirkung derselben auf Phenole gelbe bis blaurothe Farbstoffe erzeugen.

Ebenso sollen die von Jordan beschriebenen (Lieb. Ann. 202, S. 361) Bromderivate der Brunnemann'schen Hydrazobenzoldisulfosäure, richtiger Benzidindisulfosäure, in Farbstoffe übergeführt werden.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen, welche vegetabilische Faser echt gelb färben, so dass dieselbe einem Seifenbade von 60° C. widerstehen kann. (D. P. 29991 vom 25. März 1884.) Diese gelben Farbstoffe entstehen durch die Einwirkung der Para- oder der Metadiazobenzoësäure auf Diphenylamin oder Monobenzylanilin.

Beispiel: Man löst 5 kg para- oder metaamidobenzoësaures Natron in 200 L Wasser, welchem man eine Lösung 6.6 kg Natriumnitrit von 33 pCt. in Wasser hinzufügt. Alsdann säuert man die Mischung mit 9.4 kg Schwefelsäure von 53° B. an, welche mit Wasser

verdünnt wurde. Diese Mischung giesst man dann auf 5.3 kg Diphenylamin oder Monobenzylanilin, welche in 170 L angesäuertem Wasser vertheilt sind. Nach Verlauf von 5 bis 8 Tagen ist die Reaktion beendet. Der gebildete Farbstoff ist in Wasser unlöslich, er wird durch Filtriren gesammelt, dann gewaschen und getrocknet, worauf er zu weiterer Verwendung fertig ist. — Der Farbstoff kann auch als Natronsalz oder krystallisirtes Ammoniaksalz erhalten werden. Die Kalksalze sind unlöslich. — Mit diesen Farbstoffen wird Baumwolle folgendermaassen gefärbt: Der Farbstoff wird mit Stärkekleister oder Tragantschleim verdickt, und dann fügt man Soda hinzu, um den Säurefarbstoff in ein Salz umzuwandeln. Man kocht das Gemenge und lässt es erkalten, worauf man Essigsäure im Ueberschuss hinzufügt. Der unlösliche Säurefarbstoff wird auf diese Weise wieder frei, aber in einem Zustande, der für seine Fixirung auf Baumwolle sehr geeignet ist. Als Beizmittel ist ein Chromsalz, und zwar das essigsaure Chromoxyd am vortheilhaftesten. Nach dem Drucken wird gedämpft. Die Farbe erhält erst ihren vollen Glanz in einem Seifenbade, dessen Temperatur bis 60° C. gesteigert werden kann.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung der wasserlöslichen Doppelverbindungen von gewissen monosulfurirten, schwerlöslichen Azofarbstoffen mit Bisulfiten und zum Färben und Drucken mit denselben. (Abhängig vom Patent No. 29067, vergl. diese Berichte XVII, S. 452; D. P. 30080 vom 19. April 1884.) Dieses Verfahren bezweckt die Nutzbarmachung gewisser vom Amidoazobenzol und seinen Homologen, sowie vom Benzidin derivirender Azonaphtolfarbstoffe. Diejenigen Farbstoffe, welche entstehen, wenn:

1) Diazoazobenzol und seine Homologen,
2) Benzidin und seine Homologen,
3) α- und β-Diazonaphtalin mit den beiden β-Naphtolmonosulfosäuren,
4) Diazoazobenzolmonosulfosäure und ihre Homologen

mit α- und β-Naphtol nach bekannter Methode combinirt werden, sind schwer löslich und werden beim Kochen mit Wasser sogar unlöslich. Wenn diese Farbstoffe in fein zertheiltem Zustande auf bekannte Weise mit sauren schwefligsauren Salzen in wässeriger oder spirituöser Lösung in der Wärme behandelt werden, so lösen sie sich unter Bildung einer Doppelverbindung auf. Diese Doppelverbindungen sind meist gelb gefärbte wasserlösliche Körper, welche die Eigenschaft haben, beim Erhitzen, namentlich mit Alkalien, in ihre Componenten zu zerfallen. Hierdurch ist die Anwendung dieser Bisulfitverbindungen zum Drucken und Färben, namentlich der vegetabilischen Faser, er-

möglicht. Man imprägnirt damit die zu druckende oder zu färbende Baumwolle u. s. w. und erzeugt durch Dämpfen oder Kochen die Farbe.

W. La Coste in Aachen. Verfahren zur Darstellung von Chinolindisulfosäuren, Oxychinolinsulfosäuren und Dioxychinolinen. (D. P. 29920 vom 20. April 1884.) Das Gemenge der beiden isomeren Chinolinmonosulfosäuren, die bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chinolin entstehen, wird mit $1^1/_2$ bis 2 Theilen rauchender Schwefelsäure auf 200 bis 240° erhitzt. Es bilden sich zwei isomere Disulfosäuren, welche vermittelst der verschiedenen Löslichkeit der Kalium- oder Baryumsalze von einander getrennt werden können. Die Salze der in geringerer Menge entstehenden β-Säure sind die schwerer löslichen. Durch Schmelzen mit 3 beziehungsweise 5 Theilen Kalihydrat bekommt man in bekannter Weise die Oxychinolinsulfosäuren beziehungsweise die Dioxychinoline. Das Dioxychinolin schmilzt bei 143°. Die Verbindung giebt mit Säuren gut krystallisirde gelb gefärbte Salze.

G. Jagenburg in Rydboholm, Schweden, und C. Leverkus und Söhne in Leverkusen bei Köln. Verfahren zum Präpariren von Alizarin und anderen Anthracenfarbstoffen, um damit ungeölte Stoffe bedrucken zu können. (D. P. 29958 vom 23. Februar 1884.) Die 15- bis 20-procentige Alizarinpaste des Handels wird stark gepresst, wodurch eine Masse von 40 bis 50 pCt. Trockengehalt gewonnen wird. Diese wird bei 130 bis 140° getrocknet. Der trockene Farbstoff wird alsdann auf einer Farbmühle mit 4 Theilen Fett oder Oel verrieben, so dass man wieder eine 20-procentige Paste erhält. Bei der Anwendung dieses Präparats vermeidet man die umständliche Behandlung der zu bedruckenden Zeuge mit Oelemulsion.

Chemische Fabrik vormals Hofmann und Schoetensack in Ludwigshafen a./Rh. Verfahren zur Darstellung von Phenylcyanat. (D. P. 29929 vom 20. Mai 1884.) Carbanilid zerfällt bei höherer Temperatur unter der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd in Phenylcyanat und Salzsäure; die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$CO\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + COCl_2 = 2HCl + 2C_6H_5N:CO.$$

Dieselbe Umlagerung erfahren die Anilinsalze, z. B.:

$$C_6H_5NH_2HCl + COCl_2 = 3HCl + C_6H_5N:CO.$$

Zur Darstellung des Phenylcyanats im Grossen werden die erwähnten Körper in eisernen Kesseln zum Schmelzen gebracht, und wird bei einer Temperatur zwischen 200° und 300° Chlorkohlenoxyd übergeleitet. In dem Salzsäurestrom geht das Cyanat in berechneter Menge über, dasselbe ist nach einmaligem Destilliren von constantem Siedepunkt 163°.

Max Müthel und Carl Lütke in Berlin. Verfahren und Apparat zur Herstellung von Oel, Firnissen mittelst der Einwirkung der Elektricität ausgesetzter sauerstoffabgebender Gasgemische. (D. P. 29961 vom 27. April 1884.) Durch Einwirkung der Elektricität sollen hoch oxydirte Metalloidverbindungen gebildet werden, die bei mässiger Temperaturerhöhung einen Theil ihres Sauerstoffs abgeben. Dieser wirkt dann oxydirend auf die zur Firnissfabrikation benutzten Oele. Für diesen Zweck werden u. a. vorgeschlagen: Gemische äquivalenter Mengen von Chlor und Wasserdampf, von Schwefligsäureanhydrid und Luft oder Sauerstoff oder Untersalpetersäure, von Stickstoff mit Sauerstoff und Wasserdampf, von Stickoxydul mit Luft oder Sauerstoff. Ein solches Gasgemisch wird in sogenannten Condensatorapparaten längere Zeit hindurch einer kräftigen dunklen Entladung ausgesetzt, die mittelst einer Dynamomaschine und eines Inductionsapparates hervor gebracht wird. Aus Cl_2 und H_2O sollen $2HCl$ und O entstehen, aus SO_3 und Luft S_2O_7, welche Verbindung leicht in $2SO_3$ und O zerfällt, u. s. w. Das zu oxydirende Leinöl wird in einem Behälter auf 60 bis 80° erwärmt, und dann wird daselbst ein tiefes Vacuum erzeugt. Hierauf wird derselbe mit den Oxydationsapparaten, durch welche das Gasgemisch strömt, in Verbindung gesetzt. Das oxydirte Gas wird in feinen Strömen durch das Leinöl gesaugt, welches ausserdem durch ein Rührwerk stark agitirt wird. Die Zersetzung der Glyceride geht dann ungemein rasch vor sich. Die durch die Luftpumpe fortgeführten Zersetzungsprodukte werden regenerirt oder in die Feuerung geleitet. Das helle dünnflüssige Produkt wird noch mit ammoniakalischem Wasser gewaschen.

Conrad Zimmer in Frankfurt a./M. Verfahren zum Härten von Harzen aller Art. (D. P. 30000 vom 5. März 1884.) Den natürlichen Harzen und Balsamen wird ein höherer Erweichungspunkt oder Härtegrad dadurch gegeben, dass man die in denselben enthaltenen Säuren durch Kalk ganz oder theilweise sättigt. Die geschmolzenen Harze werden mit Kalk versetzt. Alkalien machen die Masse schmierig. Durch Vermischung der Hartharze mit natürlichen Harzen, Fetten, Oelen, Wachs lassen sich Produkte von verschieden hohem Erweichungsgrad herstellen. Auch trockene Gemenge von Harzpulver und Kalk sollen in den Handel gebracht werden.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten beim Siedepunkt von Robert Schiff (*Gazz. chim.* XIV, 292—336). Mit Hülfe eines bereits in diesen Berichten (XV, 2969), siehe *diese Berichte* XVII, 195 Ref., beschriebenen kleinen Apparates hat der Verfasser eine Reihe von Bestimmungen der Capillaritätsconstanten einer grossen Anzahl von Flüssigkeiten ausgeführt und die gefundenen Resultate in dieser Abhandlung niedergelegt. Dieselben lassen sich in Kürze etwa folgendermaassen zusammenfassen:

Ausser der von Poissons eingeführten Capillaritätsconstanten a^2 wird auch die folgende $\frac{a^2 s}{2}$ (s = spec. Gewicht bei der entsprechenden Temperatur) eingeführt, welche das Gewicht der von der Längeneinheit der Berührungsfläche zwischen Flüssigkeit und fester Wand getragenen Flüssigkeit ausdrückt. — Der Verfasser schlägt folgende Modifikation vor:

Es sei

$$m = \text{Molekulargewicht},$$

$$\frac{m}{s} = V = \text{Molekularvolumen},$$

es bedeutet dann:

$$\frac{\frac{1}{2} a^2 s}{m} = \frac{\frac{1}{2} a^2}{\frac{m}{s}} = \frac{a^2 s}{2 m},$$

die relative Zahl der gehobenen Moleküle, welche zur Vermeidung von Brüchen mit 1000 multiplicirt und mit N bezeichnet wird:

$$N = 1000 \frac{a^2 s}{2 m}.$$

Verfasser bestimmt den Werth von N für eine grosse Anzahl organischer Substanzen.

Da die Constante a^2 sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Siedepunkt bestimmt werden kann, so lässt sich die Temperatur berechnen, bei welcher $a^2 = 0$ wird; d. h. die kritische Temperatur.

Die gefundenen Resultate stimmen aber nur wenig gut mit den von Pawlewsky direkt bestimmten kritischen Temperaturen überein.

Der Hauptzweck der angestellten Untersuchungen ist jedoch, einen Zusammenhang zwischen den Capillaritätsconstanten und der chemischen Constitution der untersuchten Flüssigkeiten zu finden, und der Verfasser zeigt, dass die Erhöhung von a^2 abhängt von der Verkettung der Atome im Innern der Molekel, d. h. von der chemischen Natur der Substanz.

Geeigneter als die Constante a^2 ist für diesen Zweck die Constante N und aus dem Vergleiche verschiedener Substanzen verschiedener Constitution, welche für N denselben Werth zeigen, d. h. gleichwerthig sind in Bezug auf die Zahl der erhobenen Moleküle, wird gefolgert, dass C äquivalent sei 2 H und O äquivalent 3 H.

Auch der Werth von anderen Elementen in Bezug auf die Capillaritätsconstanten lässt sich bestimmen, z. B. von Chlor, in folgender Weise:

Dimethylacetal, $C_4H_{10}O_2$, gefunden N = 18.4
Chloroform, $CHCl_3$, » N = 18.6

$$\begin{array}{rl} C_4H_{10}O_2 = & 24\,H \\ CH = & 3\,H \\ \hline Cl_3 = & 21\,H \\ Cl = & 7\,H \end{array}$$

und der Verfasser stellt es als sichere Thatsache hin, dass man a priori aus der einfachen chemischen Formel mit grosser Annäherung die Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt berechnen könne.

In der That sind in einer Tabelle die berechneten und gefundenen Werthe von N für 48 verschiedene Substanzen zusammengestellt, welche mit ziemlicher Genauigkeit übereinstimmen.

Drückt man die Molekulargewichte einer gewissen Anzahl untersuchter Substanzen mit Hülfe der äquivalenten Zahl von Wasserstoffatomen aus, so lässt sich folgende Tabelle zusammenstellen:

	H	N
CH_4O	H_9	59.8
C_2H_6O	H_{13}	38.4
C_3H_8O	H_{17}	29.0
$C_3H_6O_2$	H_{18}	27.0
$C_4H_8O_2$	H_{22}	20.4
C_6H_{10}	H_{26}	16.1
C_6H_{12}	H_{30}	13.1
C_8H_{18}	H_{34}	10.5
$C_8H_{16}O_2$	H_{38}	8.7
$C_{10}H_{22}$	H_{42}	7.7

Nimmt man die Zahl der Wasserstoffatome (H) als Abscissen, die Zahl der erhobenen Moleküle (N), entsprechend für jeden Werth von H als Ordinaten, so lässt sich eine Kurve konstruiren, mit deren Hülfe die Constante N für jede beliebige C, H, O und Cl enthaltende Substanz bestimmt werden kann, d. h. also a priori die Zahl der gehobenen Moleküle beim Siedepunkt.

Man wird also, wenn für eine Substanz schon die Constante a^2 oder das Molekularvolumen beim Siedepunkt bekannt ist, den Werth der anderen unbekannten Constanten berechnen können. Die Kurve drückt mit grosser Genauigkeit die durch das Experiment gefundenen Werthe aus. Der Gang der Kurve wird gegeben durch die Gleichung:

$$y = \frac{e^{6.483928 - 0.0167628\,x}}{x},$$

in welcher bedeutet:

y = Axe und Werthe von N,
x = Axe und Werthe von H,
e = Basis der natürlichen Logarithmen.

Von den untersuchten vollkommen reinen Substanzen zeigt nur Aethylenchlorid einen mit dem berechneten nicht übereinstimmenden Werth, nämlich 24.6, anstatt 20.5, während Aethylidenchlorid den berechneten Werth giebt. Verfasser zieht hieraus den Schluss, dass ein Chloratom, welches in ein bereits Chlor enthaltendes Molekül eintritt, einen geringeren Werth als 7 H habe, wenn es sich an ein bisher intactes Kohlenstoffatom anlagert. Dennstedt.

Ueber die Capillaritätsäquivalente der einfachen Körper von Robert Schiff (*Gazz. chim.* XIV, 368—447). Die in der vorigen Abhandlung beschriebenen Untersuchungen werden fortgesetzt. — Zunächst ist der zur Ausführung der Bestimmungen dienende Apparat derart abgeändert, dass er auch das Studium solcher Substanzen gestattet, welche an der Luft oder bei erhöhter Temperatur zersetzbar sind.

Mit Hülfe dieses Apparates wird von einer grossen Reihe (90) organischer Substanzen die Constante N und T = kritische Temperatur bestimmt.

Um die Zahl der äquivalenten Wasserstoffatome in Bezug auf die Constante N für ein Atom eines gegebenen Elementes zu finden, wird ein von der in der ersten Abhandlung angewandten Methode etwas verschiedener Weg eingeschlagen, der sich am einfachsten aus folgendem Beispiel ergiebt.

Es sei das Aequivalent des Jods zu bestimmen, während dasjenige des Kohlenstoffs als bekannt angenommen wird.

Mit Hülfe des Werthes N, bestimmt aus Aethyljodid C_2H_5J wird aus der Curve die entsprechende Zahl von H entnommen und von diesem Werth das Aequivalent von C_2H_5, ausgedrückt in H abgezogen, es restirt das Aequivalent (in H) für das Jodatom. Zur Controlle wird dieselbe Operation mit einer möglichst grossen Anzahl von Jodverbindungen wiederholt.

Durch den grössten Theil der untersuchten Substanzen werden die angegebenen Aequivalente, nämlich C = 2 H, O = 3 H, vollständig bestätigt; es existiren aber auch ganze homologe Reihen und gewisse Klassen von analog constituirten und charakteristischen Körpern, bei welchen das Aequivalent des Kohlenstoffs C = 3 H oder einfach C = H ist; ebenso giebt es eine Verkettung des O-Atomes, in welcher sein Aequivalent O = o H ist. — So ist:

C = 2 H in der grössten Zahl der Fälle.

C = 3 H in den freien Säuren der Fettreihe.

C = H in den Methyläthern der Phenole und für gewisse eine besondere Stellung einnehmende Kohlenstoffatome, in Betreff welcher auf die Originalabhandlung verwiesen werden muss.

O = 3 H in den meisten Fällen.

O = o H, wenn das Sauerstoffatom mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist. Diese Annahme ist aus nur zwei Beobachtungen gewonnen (Epichlorhydrin und Carvol). Im Furfurol ist O = H; es scheint die doppelte Bindung in demselben von Einfluss zu sein.

Cl = 7 H allgemeine Regel.

Cl = 6 H wenn mehrere Chloratome auf verschiedene Kohlenstoffatome vertheilt sind, oder wenn sich das Chlor in einer Seitenkette des Benzols befindet.

Br = 13 H allgemeine Regel.

Br = 10.5 H für die bereits unter Cl angegebenen Bedingungen und für das freie Brom.

J = 19 H.

N = o H in den primären }
N = H in den secundären } Aminen.
N = 2 H in den tertiären }

N = 2 H in den Nitroverbindungen und den Salpetersäureäthern.

N = 3 H in den Cyanverbindungen.

S = 5.5 H.

P = 5 H für den dreiwerthigen }
P = 4 H für den fünfwerthigen } Phosphor.

Dennstedt.

Einwirkung des Wassers auf die Doppelsalze von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 99, 914—917). Bedeutet A die Gefrierpunktserniedrigung, welche ein Molekül des Doppelsalzes, und S die Summe der Gefrierpunktserniedrigungen, welche die beiden unvereinten Com-

ponenten des Doppelsalzes in 100 g Wasser bewirken, so ergeben sich z. B. folgende Zahlen:

	A.	S.	C.
$K_2SO_4 + MgSO_4$ . .	57.7	58.2	1.00
$K_2SO_4 + ZnSO_4$ . .	58.1	57.2	1.00
$K_2SO_4 + Al_2 3SO_4$.	82.4	83.4	1.00
$2KCl + MgCl_2$ . .	117.2	116.0	1.00
$2NH_4Cl + HgCl_2$ . .	68.4	90.1	0.59
$2NaCl + PtCl_4$ . . .	54.2	96.3	0.26
$2KJ + HgJ_2$	50.8	90.0 (?)	0.38
$2KCy + HgCy_2$ . .	57.3	81.9	0.38
$KCy + AgCy$	31.1	66.0 (?)	0.00

Wird ein Doppelsalz durch Wasser in seine beiden Componenten zerlegt, so muss A = S sein; dies ist offenbar der Fall bei den Alaunen und den Doppelsulfaten und -chloriden der Magnesiumgruppe; in der That ist auch die Wärmeentwicklung bei Bildung dieser Doppelsalze äusserst gering, was darauf hindeutet, dass derartige Salze durch Wasser grösstentheils zerfallen (Berthelot, *Méc. chim.* II. 324). Aus den Differenzen zwischen A und S lässt sich der durch Wasser zersetzte Antheil (C) des Doppelsalzes berechnen, wenn man annimmt, dass die molekulare Gefrierpunktserniedrigung eines Doppelsalzes gleich der mittleren Erniedrigung der Kaliumsalze ist, welche gleichviel Atome Alkalimetall im Molekül enthalten. Hiernach und mit Hülfe früher (*diese Berichte* XVII. Ref. 400 u. s. w.) beschriebener Methoden sind die unter C stehenden Zahlen berechnet. Gabriel.

Ueber die Bildung von Calciumthiosulfat von Edward Divers (*Chem. Soc.* 1884, 696—698). Als Nachtrag zu einer früheren Abhandlung über Calciumhydrosulfide (*diese Berichte* XVII. Ref. 344) legt Verf. eine Anschauung über die Oxydation des Calciumhydrosulfides in wässeriger Lösung dar. Schertel.

Die Lösung des Magnesiumhydrosulfides und ihre Anwendung in gerichtlich-chemischen Fällen zur Darstellung von Schwefelwasserstoff von Edward Divers und Tetsukichi Shimidzu (*Chem. Soc.* 1884, 699—702). Um einen Strom unverdünnten reinen, auch von Arsenwasserstoff freien Schwefelwasserstoff zu erhalten, empfehlen die Verf. eine Lösung von Magnesiumhydrosulfid allmählich auf 60—100° zu erhitzen. Die Absorption dieses reinen, mit anderen Gasen nicht gemischten Schwefelwasserstoffes geschieht viel rascher, als des aus Schwefeleisen entbundenen. Die Lösung des Magnesiumhydrosulfides wird nach dem Verfasser am besten erhalten, wenn man zu der in Wasser suspendirten gebrannten Magnesia (1 Theil Magnesia in wenigstens 10 Theilen Wasser) Schwefelwasserstoffgas einleitet. Schertel.

Ueber die Zusammensetzung der gasigen Verbrennungsprodukte der Kiese von Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* **99**, 917—919). Das Deficit an Sauerstoff, welches die Röstgase der Kiese zeigen, ist dadurch bedingt, dass ein Theil der schwefeligen Säure zu Schwefelsäure oxydirt wird, wie sich mit hinreichender Genauigkeit aus den angestellten Analysen ergiebt. Gabriel.

Einwirkung von Ammoniumoxydhydrat auf die Halogensalze des Blei's von B. J. Wood und J. L. Borden (*Journ. americ. chem. Soc.* VI. pag. 218—220). Die Versuche zeigen, dass Oxysalze gebildet werden und zwar bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bleijodid in der Kälte ein einbasisches Oxyjodid, beim Erhitzen der Mischung Oxyjodide anderer Zusammensetzung, deren Basicität von der Dauer des Erhitzens abhängt. Wenn bei heftigem Kochen die Ammoniaklösung schwächer wird, bildet sich wieder das einbasische Oxyjodid. Unter der Einwirkung des Ammoniaks auf Bleichlorid wird unabhängig von der Dauer des Erhitzens, wenn Ammoniak in grossem Ueberschuss bleibt, die Verbindung $PCl_2, 3PbO, H_2O$, wenn aber durch starkes Erhitzen auf dem Sandbad die Ammoniaklösung während des Kochens schwächer wird, die Verbindung $PbCl_2, PbO, H_2O$ gebildet. Will.

Ueber die Löslichkeit des Quecksilberjodids in Wasser und in Alkohol von Edm. Bourgouin (*Ann. Phys. Chim.* [6], **8**, 429—432). Es lösen sich in je 1000 ccm

Wasser	bei 17°5	0.025 g	HgJ_2
»	bei 22°	0.053 g	»
einer Lösung, welche 10 pCt. 90° Alkohol enthält, ...	bei 18°	0.086 g	»
Alkohol (90°)	bei 18°	2.857 g	»
Alkohol absolut.	bei 18°	11.86 g	»

Gabriel.

Notiz über Bremer's Arbeit, die Ursache des Wechsels im specifischen Drehungsvermögen betreffend von G. J. W. Bremer (*Rec. trav. chim.* **8**, 336; vergl. *diese Berichte* XVII. Ref. 372). A. C. Oudemans berichtigt einen Satz seines Referates. Gabriel.

Darstellung von wasserfreiem, krystallisirtem Zinkacetat von J. Peter und O. de Rochefontaine (*Bull. soc. chim.* **42**, 574). Gewöhnliches krystallisirtes Zinkacetat wird bei 150° getrocknet, mit wasserfreier Essigsäure gekocht, heiss unter Luftabschluss filtrirt und im verschlossenen Kolben erkalten gelassen. Es scheiden sich dann farblose luftbeständige Oktaëder des wasserfreien Salzes ab. Will.

Modifikationen des Eisenoxydhydrates von H. Hager (*Pharm. Centralh.* 25, N. F. V, 539). Neben dem braunen Eisenoxydhydrat existirt nach dem Verf. noch eine gelbe specifisch leichtere Modifikation. Während erstere aus den Ferrisalzlösungen mit Aetzkali oder auch Ferrisubchloridlösungen mit Alkalicarbonat gefällt wird, entsteht letztere aus einer verdünnten neutralen Ferrisalzlösung durch einmaligen Zusatz einer zur Fällung genügenden Alkalicarbonatlösung.

Will.

Lösliches Eisensaccharat, Natriumferrisaccharat von H. Hager (*Pharm. Centralh.* 25, N. F. V., 571—577). Der Verf. setzt seine Ansichten über die chemische Natur dieses Präparates auseinander und beschreibt ausführlich eine zweckmässige Methode zur Darstellung desselben.

Will.

Organische Chemie.

Untersuchungen über die Sulfinide von Ira Remsen (*Amer. chem. Journ.* 6, 260—262). Die nachfolgende Untersuchung von Stokes zeigt, dass die aus Sulfiniden $R<\begin{smallmatrix}CO\\SO_2\end{smallmatrix}>NH$ entstehenden Salze, welchen bisher die Formel $M.CO_2.R.SO_2NH_2$ zugeschrieben wurde, wahrscheinlich häufiger durch den Ausdruck $R<\begin{smallmatrix}CO\\SO_2\end{smallmatrix}>NM + H_2O$ zu geben sind.

Gabriel.

Ueber Sulfinidphtalsäure von H. N. Stokes (*Amer. chem. Journ.* 6, 262—283). Zur Darstellung des bereits früher als Monokalium-α-anhydrosulfaminphtalat (Remsen und Comstock, *diese Berichte* XVI, 2297) beschriebenen sauren Sulfinidphtalsäurekaliums, $COOH.C_6H_3<\begin{smallmatrix}SO_2\\CO\end{smallmatrix}>NK + H_2O$, werden 40 g Naphtyl-α-sulfamid und 32 g Kaliumhydrat in Wasser gelöst und 180 g Kaliumpermanganat in soviel Wasser gelöst zugefügt, dass das Gesammtvolumen 4 L beträgt; wenn die in der Kälte beginnende Reaktion durch Erwärmen (1—3 Stunden) beendet ist, wird die filtrirte Lösung mit Salzsäure versetzt und bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Die Ausbeute an Kaliumsalz beträgt $^1/_5$ des Gewichts vom angewandten Amid. Jenes löst sich sehr schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol (95 procentig) und bildet lanzen- und tafelförmige Krystalle, welche schon bei 70° ihr Wasser abgeben

und erst weit über 250° schmelzen. Das saure Kaliumsalz zersetzt Kaliumcarbonat und bildet das neutrale Salz, $C_8H_3SO_5NK_2$, welches nur geringe Neigung zum Krystallisiren zeigt. Das Ammoniumkaliumsalz verliert beim Eindampfen Ammoniak. Das Monosilberanhydrosulfaminphtalat, $CO_2H<\begin{smallmatrix}SO_2\\CO\end{smallmatrix}>NAg + H_2O$, aus Silbernitrat und dem sauren Kaliumsalz, bildet lange Nadeln, wird unter 135° wasserfrei und kann aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt werden. Das neutrale Silbersalz, $C_8H_3SO_5NAg_2 + H_2O$, aus dem neutralen Kaliumsalz bereitet, ist anscheinend krystallinisch, wasserunlöslich, löslich in Kaliumnitratlösung und verliert sein Wasser sowohl unter 135°, sowie beim Kochen mit Wasser. Das neutrale Bleisalz, $C_8H_3SO_4NPb + H_2O$, bildet kurze, concentrisch gruppirte Prismen und wird unter 145° wasserfrei. Das neutrale Baryumsalz wurde aus der freien Säure und Baryumcarbonat dargestellt. Die freie Sulfinidphtalsäure, $COOH.C_4H_3<\begin{smallmatrix}SO_2\\CO\end{smallmatrix}>NH + 2H_2O$, wird durch Einengen der mit concentrirter Salzsäure vermischten Lösung des sauren Kaliumsalzes in Nadeln oder Nadelbüscheln erhalten, ist leicht in Alkohol und heissem, mässig in kaltem Wasser, nahezu nicht löslich in Aether, giebt bei 120° 1, bei 155° 2 Moleküle Wasser ab und schmilzt im allgemeinen bei etwa 155—160°, höher bei langsamem, niedriger bei schnellem Erhitzen. Das Anhydrid sublimirt unter 200°. Der Monomethyläther, $C_8H_4SO_5N.CH_3$, aus dem Silbersalz und Jodmethyl bei 100° dargestellt, ist leicht in Alkohol und heissem Wasser löslich, krystallisirt in Prismen, Nadeln oder Tafeln und schmilzt bei 190.7—191.7° (corr.). Der Dimethyläther, $CO_2CH_3.C_6H_3<\begin{smallmatrix}SO_2\\CO\end{smallmatrix}>NCH_3$, wurde aus neutralem Blei- oder Silbersalz und Jodmethyl oder aus dem Monomethyläther durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol bereitet, bildet lange Nadeln, welche sich schwer in kaltem, mässig in warmem Methyl- und Aethylalkohol und in 500 Theilen kochenden Wassers lösen, bei 176° schmelzen und sich schon merklich bei 120° verflüchtigen. Durch Einwirkung von 2 Theilen Phosphorpentachlorid auf 1 Theil trocknes, saures Kaliumsalz entstehen bei 120—126° schmelzende Prismen, welche anscheinend der Formel $COCl.C_6H_3<\begin{smallmatrix}SO_2\\CCl_2\end{smallmatrix}>N.POCl_2$ entsprechen; die von den Krystallen entfallende Mutterlauge (als Lösungsmittel war ein Gemisch von Phosphoroxychlorid mit wenig Aether angewandt worden) gab durch die Behandlung mit Methylalkohol einen Syrup, aus welchem durch Umkrystallisiren mit heissem Wasser Trimethylanhydrosulfaminphtalat, $CO_2CH_3.C_6H_3<\begin{smallmatrix}SO_2\\C(OCH_3)_2\end{smallmatrix}>NH$, ein bei 140.5—141.5° (corr.) schmelzender, leicht in Alkohol und heissem

Wasser löslicher, in Nadeln oder Platten krystallisirender Körper gewonnen wurde, welcher auch direkt aus obigem Chlorid und Methylalkohol darstellbar ist. — Da aus dem Monomethyläther durch Behandlung zunächst mit Phosphorpentachlorid und dann mit Methylalkohol der Dimethyläther (s. o.) resultirt, so ergiebt sich dass im Monomethyläther die Methylgruppe (und in den sauren Salzen das Metall) sich am Stickstoff und nicht am Carboxyl befindet, und da wasserfreie Sulfinidphtalsäure durch subsequente Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Methylalkohol den obigen Trimethyläther liefert, so erscheint die für jene Säure aufgestellte Formel nachgewiesen.

Sulfinidphtalsäure war durch concentrirte Salzsäure bei 150° völlig in α-Sulfophtalsäure verwandelt, deren Baryumsalz der Formel $(C_8H_3SO_7)_2Ba_3 + 8^1/_2 H_2O$ (?) entspricht, deren Kaliumsalz nicht in Krystallen zu erhalten war, und deren Kaliumsilbersalz, $C_8H_3SO_7Ag_2K + 2H_2O$ gelatinirende Lösungen respective Plättchen bildet; das Bleisalz war nur amorph zu erhalten. Durch die Kalischmelze geht Sulfinidphtalsäure in Miller's α-Oxyphtalsäure (*Ann.* 208, 247) über. Gabriel.

Ueber die aus Hydrochinon in der Natronschmelze entstehenden Körper von L. Barth und J. Schreder (*Monatsh. f. Chem.* 5, 589—604). Die wie früher (*diese Berichte* XVI, 1231) angegeben bereitete Schmelze soll sich bei gut geleiteter Operation in verdünnter Schwefelsäure vollständig zu einer klaren, hellgelblichen Flüssigkeit lösen. Die sauren Lösungen wurden 12mal mit Aether ausgeschüttelt (A), und aus den Auszügen wurden mindestens 50 pCt. des angewandten Hydrochinons an Reactionsprodukten gewonnen; selbige bestanden wesentlich aus Dihydrochinon, einem neuen Hexaoxydiphenyl, einem an der Luft rasch blauschwarz werdenden Körper und unverändertem Hydrochinon (ca. $^1/_5$ der angewandten Menge). Das Hydro- und Dihydrochinon ist in den Aetherauszügen 1—4 enthalten; sie werden verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, von geringen Mengen einer schwer löslichen, sich sofort bläuenden Substanz, deren Zusammensetzung noch nicht ermittelt werden konnte, abfiltrirt, das Filtrat mit etwas Bleizucker entfärbt und dann die filtrirte Flüssigkeit mit einer Bleizuckerlösung gefällt, welcher soviel Bleiessig zugesetzt war, dass die über dem massenhaft entstehenden Niederschlag (B) befindliche Flüssigkeit nur schwach sauer reagirte. B wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Schwefelblei 20—25mal mit Aether extrahirt und der Verdunstungsrückstand desselben mit den Rückständen der 5—12 Aetherausschüttelungen (A) vereint. Die resultirenden, ätherfreien Krystallmassen wurden mit wasserfreiem Amylalkohol angerührt und abgesaugt, wobei eine zähe, braune Flüssigkeit (C) filtrirte und graue, stark nachdunkelnde Krystalle zurück-

blieben. Letztere wurden in Aether gelöst und mit Thierkohle entfärbt, wonach sich zunächst Hexaoxydiphenyl, darnach Oxyhydrochinon ausschieden, welche noch weiter wiederholt zu reinigen waren. Reines Oxyhydrochinon, $C_6H_6O_3$, dunkelt bei längerem Aufbewahren merklich nach, schmilzt bei 140.5° und krystallisirt monoklin (Messungen s. im Original); es geht durch mehrstündiges Kochen mit dem 5fachen Gewicht Essigsäureanhydrid und dem gleichen Gewicht Natriumacetat in die Acetylverbindung $C_6H_3O_3(C_2H_3O)_3$, alkohollösliche, büschelförmige, bei 96.5° schmelzende Nadeln über und liefert mit Brom verrieben Tribromoxychinon, $C_6HBr_3O_3$, welches durch Lösen in Alkohol und Umkrystallisiren aus Chloroform in prächtig orangerothen Krystallkörnern vom Schmp. 206—207° erhalten wird. Durch concentrirte Schwefelsäure wird Oxyhydrochinon in noch nicht untersuchte Säuren, und durch starke Salpetersäure (Eintröpfeln in die wässrige Lösung) in Oxyhydrochinon, $C_{19}H_{10}O_6$, verwandelt, welches in kleinen, graublauen Krystallen mit Flächenschimmer ausfällt.

δ-Hexaoxydiphenyl, $C_{12}H_{10}O_6$, wurde ausser an der oben angegebenen Stelle auch aus der braunen Masse C gewonnen, indem man sie mit Wasser versetzte, mit wenig Bleizucker entfärbte, mit mehr Bleizucker fällte, die Fällung wusch, mit Schwefelwasserstoff zersetzte und weiter, wie oben angegeben, verfuhr; es bildet farblose Blättchen, färbt sich im feuchten Zustand rasch blau bis schwarz, ist im trocknen Zustand etwas haltbarer, ziemlich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, schwärzt sich gegen 290°. Seine Acetylverbindung schmilzt bei 172°. — Dihydrochinon, $C_6H_6O_3$, wurde aus dem Filtrat von der Fällung B durch Bleiessig niedergeschlagen (wobei Hydrochinon nicht mitfällt), die Fällung wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Dihydrochinon mit Aether ausgezogen, mit Thierkohle und schwefliger Säure entfärbt und umkrystallisirt, wonach es bei 237° schmilzt, stark und rein süss schmeckende Blättchen bildet, welche sich sehr leicht in Aether und Alkohol, etwas schwieriger in Wasser lösen. Tröpfelt man in die kalte, verdünnte Lösung des Dihydrochinons nicht zu concentrirte Eisenchloridlösung bis zu einer gewissen Farbennüance, so scheidet sich in feinen, blauviolett oder grünlich schimmernden Nädelchen das Chinhydron des Dihydrochinons oder Dichinhydron ($C_{12}H_8O_4$ resp. $C_{24}H_{16}O_8$) aus, welches fast gar nicht von Wasser, leicht von Alkohol und Aether aufgenommen, durch schweflige Säure entfärbt wird und durch Eisenchlorid in das entsprechende Chinon des Dihydrochinons oder Dichinon, $C_{12}H_6O_4$, übergeht; selbiges wird auch direct aus Dihydrochinon in siedend heisser, concentrirter Lösung auf Zusatz überschüssigen Eisenchlorids erhalten und zwar in haarfeinen, strohgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 186—187°, welche sich

weder aus Wasser noch aus Alkohol ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Acetessigäther von J. Norman Collie (*Ann.* **226**, 294—322). Leitet man trockenes Ammoniak in Acetessigäther (vergl. Precht, *diese Berichte* XI, 1193; Duisberg, ibid. XV, 1386), ohne zu kühlen ein, so wird etwa 1 Molekül NH_3 absorbirt, und die Flüssigkeit trennt sich in 2 Schichten, deren obere aus Wasser besteht, während aus der unteren, bald erstarrenden, Paramidoacetessigäther $C_6H_{11}NO_2$ sich gewinnen lässt, deren Schmelzpunkt schliesslich 34° beträgt; kühlt man dagegen mit Eis während des Einleitens, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer bei 26—27° schmelzenden Masse, welche beim Schmelzen, sowie beim Stehen in der Kälte sich unter Verflüssigung in 2 Schichten, Wasser und ein erstarrendes Oel, trennt, aus dem die nämliche Amidoverbindung zu isoliren ist. Demnach bildet sich zunächst unter Addition von Ammoniak, $CH_3 . C(NH_2)(OH) . CH_2 . CO_2C_2H_5$, und daraus unter Wasserabgabe $C_6H_{11}NO_2$. Zur Reindarstellung der Amidoverbindung empfiehlt sich Destillation unter 90—100 mm Quecksilberdruck, wobei sie zwischen 140—165°, hauptsächlich 153—155°, übergeht; unter gewöhnlichem Druck kommt sie unter beträchtlicher Zersetzung bei 210—215° ins Sieden. Der Körper giebt mit Metallsalzen Niederschläge von Metalloxyd unter Rückbildung von Acetessigäther, geht durch Kupfervitriol in Kupferacetessigäther, durch Essigsäure in Ammoniumacetat und Acetessigäther und in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam in β-Oxybuttersäure und Ammoniak, durch salpetrige Säure in hochmolekulare, stickstoffhaltige Produkte, durch je 1 Molekül Natriumnitrit und Eisessig in Nitrosoacetessigester über; letztere Reaktion spricht für einen β-Amido-α-Crotonsäureester, $CH_3 . C(NH_2) : CH . CO_2C_2H_5$. Mehrstündige Digestion mit Eisessig verwandelt den Amidokörper bei 160° in Acetylparamidoacetessigester, welcher bei 63° schmilzt, bei 231—232° siedet. Bei der Destillation des Amidoäthers, besonders unter gewöhnlichem Druck, entsteht eine sich grünfärbende Schmiere; selbige wird in Alkohol gelöst und mit Aether versetzt, worauf sich farblose, bei 160° schmelzende Nadeln von der Formel $C_{10}H_{13}NO_3$ abscheiden, deren Entstehung durch die Gleichung $2C_6H_{11}NO_2 = NH_3 + C_2H_5OH + C_{10}H_{13}NO_3$ gegeben wird, und welche höchst wahrscheinlich als Hydroxylutidinmonocarbonsäureester

$$H . C_5N(OH)(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)$$

anzusprechen sind; sie liefern nämlich durch Verseifung Alkohol und eine bei 246—247° schmelzende, einbasische Säure $C_8H_9NO_3 + H_2O$, (Ba-, Ag- und Cu-salz sind wasserfrei), welche mit Natronkalk erhitzt ein pyridinartig riechendes, basisches Oel ent-

wickelt. Mit Paraldehyd condensirt sich der Paramidoacetessigester nach Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure, die man mit etwas Aether verdünnt hat, unter lebhafter Reaktion zum Dihydrocollidindicarbonsäureäthylester, welchen Hantzsch (*diese Berichte* XV, 2912) aus Acetessigäther und Aldehydammoniak erhielt, und zwar nach der Gleichung $2C_6H_{11}NO_2 + C_2H_4O = NH_3 + H_2O + C_{14}H_{21}NO_4$. Die Einwirkung des Jodäthyls (40 g) auf Paramidoacetessigester (30 g) bei 100° führte zur Bildung von Ammoniak, Aethylacetessigäther und einer um 290° siedenden Base, welche, nach der Analyse des Platinsalzes zu schliessen, vielleicht Aethyloxylutidin ist. Eine starkgekühlte (— 18°) Schwefelkohlenstofflösung des Acetylparamidoacetessigesters entfärbt eine eben solche Bromlösung, und es entsteht ein sehr leicht zersetzlicher, bei 137—138° schmelzender Körper, offenbar ein Additionsprodukt $C_8H_{13}Br_2NO_3$, wie eine Brombestimmung andeutet. — Paramidoacetessigsäureamylester, $C_9H_{17}NO_2$, lässt sich dem Aethylester analog aus Acetessigamylester bereiten und siedet im Vacuum zwischen 190—195°. (Vergl. Knorr, *diese Berichte* XVII, 1635.) Gabriel.

Ueber Lactone und Lactonsäuren von Rudolf Fittig (*Ann.* 226, 322—376). Verfasser giebt einen kurzen Ueberblick (322—325) über Plan und Resultate der nachstehenden, in seinem Laboratorium ausgeführten Arbeiten: Gabriel.

Ueber das Butyrolacton und das α-Aethylbutyrolacton von Moehsin Beg Chanlaroff (*Ann.* 226, 325—343). Zur Gewinnung des γ-Butyrolactons wurde im Allgemeinen die von Sonne (Inaug.-Diss. Würzburg 1881) angegebene Methode benutzt, indem man 14.2 g Natrium in 150 g absolutem Alkohol löste, 80.7 g Acetessigester und gleich nachher 50 g Aethylenchlorhydrin (Siedep. 128—131°) hinzufügte, die Mischung 20—22 Stunden auf dem Wasserbad erhitzte, den Alkohol abdunstete und den Rückstand nach Verdünnen mit Aether vom Kochsalz abfiltrirte. Die nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibende braune Flüssigkeit liess man unter Rückflusskühlung zur siedenden Lösung der ca. $1^1/_2$ fachen Menge des zur Verseifung theoretisch erforderlichen Barythydrats fliessen, vertrieb nach einstündigem Sieden das etwa gebildete Keton durch Kochen in einer Schaale, fällte den Barytüberschuss mit Kohlensäure aus, extrahirte die Zersetzungsprodukte mit Aether, fällte darnach das Baryum durch die nöthige Menge Schwefelsäure und zog das Filtrat unter zeitweiligem Concentriren 20—30 Mal mit Aether aus. Diese Aetherauszüge hinterlassen nach dem Verdunsten ein Produkt, aus dem durch wiederholtes Absieden Butyrolacton (Fraktion 201—203°) abgeschieden wurde, welches erst durch Verseifung mit Barythydrat etc. völlig gereinigt bei 202—203° siedet. Der Oxäthylacetessigäther spaltet sich dem-

nach mit Barytwasser wie folgt: $CH_2OH.CH_2.CH(CH_3CO).CO_2C_2H_5 + Ba(OH)_2 = CH_2OH.CH_2.CH_2.CO_2ba + CH_3.COOba + C_2H_5.OH$, d. h. in γ-Oxybuttersäure etc., welche beim Erhitzen völlig in Wasser und Lacton zerfällt; letzteres ist eine farblose, leicht bewegliche, bei -17^0 noch nicht erstarrende Flüssigkeit, mischt sich mit Wasser in jedem Verhältniss und wird daraus durch Kaliumcarbonat als Oel abgeschieden, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und giebt mit Lösungen von Carbonaten oder Baryumhydrat gekocht Salze der γ-Oxybuttersäure; letztere ist durch unvollständiges Zersetzen des Baryumsalzes mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether darstellbar, und bildet eine bei niedriger Temperatur beständige, bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Lacton und Wasser zerfallende Flüssigkeit; ihr Baryumsalz ist amorph. Durch kaltes, schneller durch kochendes Wasser, geht das Lacton in die Säure über, doch stellt sich, da auch die umgekehrte Reaktion stattfindet, bald ein Gleichgewichtszustand ein. —

α-Aethylbutyrolacton, $CH_3.CH_2.\underset{\underset{O}{|}}{CH}.CH_2.\underset{\underset{CO}{|}}{CH_2}$, entsteht

in analoger Weise, wenn man 5.8 g Natrium in 70 g absolutem Alkohol löst, 40 g Aethylacetessigester und darauf sofort 20.4 g Aethylenchlorhydrin zusetzt, und im Uebrigen ähnlich, wie oben angegeben, verfährt. Das Lacton siedet bei 215°, ist farblos, leicht beweglich, aromatisch riechend, bleibt bei -17^0 flüssig, hat bei 16° die Dichte 1.0348, seine Lösung in dem 10—11fachen Volumen Wasser bei 0° trübt sich beim Erwärmen und klärt sich wieder beim Erkalten. Es ist flüchtig mit Wasserdämpfen, durch Kaliumcarbonat abscheidbar, giebt beim Kochen mit Carbonaten, rascher mit Baryumhydrat, Salze der α-Aethyl-γ-oxybuttersäure; selbige ist abscheidbar wie die γ-Oxybuttersäure (s. oben), bei niedriger Temperatur stabil und zerfällt bei höherer in Wasser und Lacton; ihr Calcium- und Baryumsalz bilden rosettenförmig angeordnete Krystalle; ersteres enthält weniger als 1 Mol. H_2O auf 1 Molekül des Salzes; das Silbersalz bildet Nadeln. Gegen Wasser (kaltes ist ohne Wirkung) verhält sich das α-Aethylbutyrolacton ähnlich dem oben beschriebenen, doch tritt der Gleichgewichtszustand schneller ein, weil die α-Aethyl-γ-Oxybuttersäure leichter als die γ-Oxybuttersäure in Lacton zerfällt; die Umwandlung des Lactons in die Säure beim Kochen mit Wasser wird bereits durch eine sehr geringe Menge von Salzsäure völlig verhindert.

Gabriel.

Verhalten des Valerolactons und des Isocaprolactons gegen Wasser und Jodwasserstoff von Moritz Rühlmann und Rud. Fittig (*Ann.* 226, 343—347). Auch andere γ-Lactone, z. B. Valerolacton und Isocaprolacton, gehen beim Kochen mit Wasser partiell in die

entsprechenden Oxysäuren über, verhalten sich also wie die beiden in vorangegangener Arbeit beschriebenen Lactone; in diesem Verhalten besteht mithin nicht, wie früher angenommen, ein charakteristischer Unterschied zwischen δ- und γ-Lactonen. — Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und rother Phosphor wirken erst bei 220—250° auf Valerolacton ein, und zwar entsteht dabei neben normaler Valeriansäure eine kleine Menge eines neutralen, öligen, mit Wasserdampf flüchtigen Körpers; Isocaprolacton verhält sich analog (vergl. Mielck, *Ann.* 180, 57). Gabriel.

Ueber das Verhalten des Cumarins, Cumarons und der *o*-Cumarsäure gegen Bromwasserstoff und Brom von Gustav Ebert (*Ann.* 226, 347—355; Nachtrag zu den Abhandlungen *dieser Berichte* XVII, 411—413). Wird Cumarin in bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure gelöst und dann nochmals Bromwasserstoff eingeleitet, so scheiden sich Krystalle ab, die schnell wieder in Lösung gehen, und aus der Lösung setzen sich nach 24 Stunden grosse Krystalle ab; letztere schmelzen bei 42—45° und zerfallen sehr schnell in Bromwasserstoff und Cumarin. Aehnlich unbeständig ist Perkin's Cumarindibromid: wenn es mit Wasser am Rückflusskühler erhitzt wird, tritt plötzlich viel Bromdampf auf, doch verschwindet er bei fortgesetztem Erwärmen und man findet nach Destilliren mit Wasserdampf im Destillat 50—70 pCt. Cumarin wieder, ausserdem Perkin's β-Bromcumarin (Schmelzp. 160°), während sich im Kolbeninhalt Perkin's α-Dibromcumarin (179° statt 183°) vorfindet.

Zur vortheilhaften Darstellung der *o*-Cumarsäure werden 10 g Cumarin zu einer Auflösung von 3.5 g Natrium in 60—70 ccm absoluten Alkohols hinzugefügt, 1—1½ Stunden auf dem Sandbade unter Rückflusskühlung erhitzt, der Alkohol verjagt, die auf Salzsäurezusatz ausfallende *o*-Cumarsäure gewaschen, in Soda gelöst, die trübe Lösung mit Aether extrahirt und dann mit Säure versetzt, wodurch 9.2 g der *o*-Cumarsäure gewonnen werden: sie ist nicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, wenig in Aether, leicht in Alkohol löslich, nicht flüchtig mit Wasserdämpfen und schmilzt bei 208°. In bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure löst sie sich nach und nach und verwandelt sich dabei quantitativ in Cumarin. Versetzt man die Säure (1 Molekül), in Schwefelkohlenstoff suspendirt, mit Brom (1 Molekül), so verschwindet die Bromfärbung nach mehrtägigem Stehen; das Reaktionsprodukt bleibt ungelöst, wird abfiltrirt, mit Aether gelöst und die Lösung mit Schwefelkohlenstoff versetzt, wodurch sich ein krystallinischer, bei circa 110° schmelzender Körper bald abscheidet, der beständig Bromwasserstoff abgiebt und schliesslich in Perkin's β-Dibromcumarin, Schmelzp. 177° übergeht. Zufolge einer Dampfdichtebestimmung des bei 293° siedenden Methylcumarsäuremethyl-

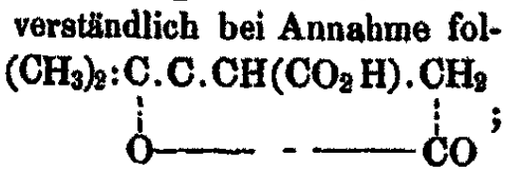
äthers ist die Formel der Cumarsäure nicht etwa zu verdoppeln. — Cumaron geht durch Schwefelsäure und rauchende Brom-, sowie Jodwasserstoffsäure in amorphe Condensationsprodukte über; sein Dibromid giebt, in heisses alkoholisches Kali eingetragen, Monobromcumaron, C_8H_5BrO, welches mit Wasserdampf flüchtige, sehr leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, fixen und kohlensauren Alkalien lösliche, bei 36° schmelzende, stark riechende Nadeln bildet.

Gabriel.

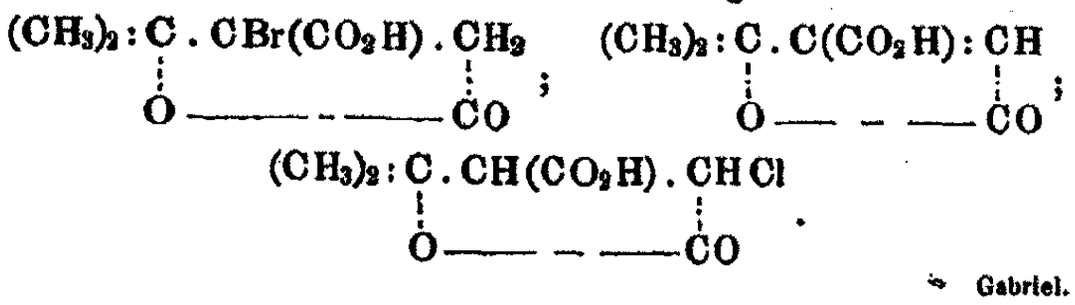
Ueber die Melilotsäure und deren Anhydrid von Heinrich Hochstetter (*Ann.* 226, 355—363). Verfasser weist nach, dass zwischen Cumarin und Melilotsäureanhydrid in der That so nahe Beziehungen bestehen, wie die Formeln $C_6H_4\left\{\begin{matrix}O\\CH:CH\end{matrix}\right\}CO$ resp. $C_6H_4\left\{\begin{matrix}O\\CH_2:CH_2\end{matrix}\right\}CO$ ausdrücken. Er führt nach Zwenger Cumarin durch Natriumamalgam in Melilotsäure (Schmelzp. 83°) über; letztere verwandelt sich durch Destillation glatt in das Anhydrid (Schmelzp. 25°, Siedep. 273°). Die nämliche Umwandlung vollzieht sich an einem kleinen Antheil der Säure, wenn sie mit Wasser oder verdünnter Salzsäure gekocht wird; die Umwandlung des Lactons (Anhydrids) in die Säure geht durch Wasser oder Kaliumcarbonatlösung nur sehr langsam vor sich. Das Verhalten des Anhydrids ist also von dem des Cumarins verschieden, aber dem des δ-Lactons der Capronsäure sehr ähnlich, nur ist die Melilotsäure etwas beständiger als die δ-Oxycapronsäure. Durch rauchenden Bromwasserstoff verwandelt sich Melilotsäure (wie *o*-Cumarsäure; vergl. vorangehende Arbeit) bei gewöhnlicher Temperatur in das Anhydrid; letzteres wird durch Ueberleiten von 1 Molekül Bromdampf bei 170° mit sehr guter Ausbeute in Cumarin, dagegen in der Kälte (in Schwefelkohlenstofflösung) in Brommelilotsäureanhydrid, $C_9H_7BrO_2$ (Schmelzp. 108°), verwandelt, welches, seiner Beständigkeit gegen Hitze und Alkalien nach zu urtheilen, das Brom im Phenylkern enthält; es bildet dicke Prismen, ist ziemlich leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff löslich und geht durch längeres Kochen mit Wasser grösstentheils, aber nicht völlig in Brommelilotsäure über, welche ziemlich leicht in Alkohol und warmem Chloroform, schwer in Wasser lösliche, rectanguläre, bei 141—142° schmelzende Tafeln darstellt und sich bei längerem Kochen mit Wasser zum kleinen Theil in ihr Anhydrid verwandelt. Gabriel.

Ueber die Constitution der Terebinsäure und Teraconsäure von Bruno Frost (*Ann.* 226, 363—376). Terebinsäure wurde nach Roser (*diese Berichte* XV, 293) in Teraconsäure verwandelt, aus letzterer mittelst Alkohols und Salzsäure der Aether $C_5H_8(CO_2C_2H_5)_2$, eine brennend schmeckende, bei 254—255° siedende, noch nicht bei —20 erstarrende Flüssigkeit, bereitet. Teraconsäure geht ebenso wie durch Bromwasser-

stoffsäure (Geisler, *diese Berichte* XIV, 2258) auch beim Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure (concentrirte, mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt) quantitativ in Terebinsäure über. In ätherischer Lösung oder besser mit 2 Theilen Wasser übergossen, wird Teraconsäure durch 1 Molekül Brom in Monobromterebinsäure, $C_7H_9BrO_4$, übergeführt, welche bei 151° unter Gasentwickelung schmilzt, glänzende, ziemlich leicht in Aether, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol lösliche Krystalle bildet und durch Natriumamalgam zu Terebinsäure reducirt wird. Analog lässt sich die Chlorterebinsäure bereiten, welche bei 168° schmilzt, rhombische Krystalle darstellt (Messungen siehe im Original), wahrscheinlich mit Roser's, bei 160—170° schmelzender Säure (l. c.) identisch ist und ebenso wie die Bromterebinsäure beim Kochen mit Wasser in Roser's Terebinsäure, $C_7H_8O_4$, übergeht. Letztere schiesst aus Aether oder Wasser in nicht messbaren, bei 168° schmelzenden Prismen, aus Alkohol oder Bromwasserstoffsäure in glänzenden, bei 162 bis 163° schmelzenden, rhombischen Krystallen an (Messungen siehe Original), ist leicht in Aether, Alkohol und siedendem Benzol, schwerer in kaltem, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff löslich, durch Natriumamalgam zu Terebinsäure reducirbar, und liefert durch wiederholte Destillation ausser Nebenprodukten eine bei 207—208° siedende, bei + 8° schmelzende Substanz $C_6H_8O_2$, welche ihrem Verhalten nach wahrscheinlich mit Geisler's Terelacton (loc. cit.) identisch ist. — Durch 10—20stündiges Erhitzen mit heiss gesättigtem Barytwasser auf 150—170° zerfällt die Terebinsäure glatt in Bernsteinsäure und Aceton nach der Gleichung: $C_7H_{10}O_4 + H_2O = C_4H_6O_4 + C_3H_6O$; dieser Zerfall ist verständlich bei Annahme folgender Constitution für die Terebinsäure:



Für die Teraconsäure ist der wahrscheinlichste Ausdruck: $(CH_3)_2:C:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$. Der Bromterebin- resp. Terebilen- resp. Roser'schen α-Chlorterebinsäure kommen folgende Formeln zu:



Gabriel.

Physiologische Chemie.

Zur therapeutischen Bedeutung von Sauerstoff und Ozon von M. Filipow (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 34, 335—361). Die vom Verfasser auf Vorschlag von Dogiel an Menschen und Thieren angestellten Untersuchungen zeigten, dass die Einathmung reinen Sauerstoffs keinen Vorzug vor der Einathmung atmosphärischer Luft verdient; Respiration, Puls und Körpertemperatur wurden dadurch nicht verändert. Dieselben Resultate erhielten in Bezug auf die Respiration Lukjanow (*diese Berichte* XVII, 501), in Bezug auf Puls und Temperatur Naumow und Belájew (*Gazeta lokar.* 15, 401; 1373); A. Aune (*Effects physiologiques des inhalations d'oxygène.* Thèse Paris 1880) machte etwas abweichende Angaben. Bei Vergiftung mit Chloroform, Aethylalkohol, Schwefelwasserstoff oder Kohlenoxyd wirkte die Athmung von Sauerstoff nicht günstiger als die von Luft. Die Einathmung von verdünntem Ozon hat nach Filipow keine hypnotische Wirkung und ein Uebergang desselben in das Blut ist nicht anzunehmen (gegen Binz, *Berlin. klin. Wochenschr.* 1882, No. 1, 2, 43). Ozonreiche Luft ruft, wie Verfasser in Uebereinstimmung mit früheren Forschern angiebt, eine schädliche Reizung der Schleimhäute hervor. Herter.

Ueber Pepton von Kossel (*Arch. f. Physiol.* 1884, 307—308). **Ueber einen peptonartigen Bestandtheil des Zellkerns** von A. Kossel (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 8, 511—515). Werden die durch Senkung isolirten, kernhaltigen Blutkörperchen von Gänsen (vergl. Plosz, Hoppe-Seyler's *med.-chem. Untersuchungen*, 641) in Wasser unter Zusatz von Aether gelöst und die ungelöst bleibende Masse bis zur Entfärbung gewaschen und mit Salzsäure behandelt, so geht ein eigenthümlicher Körper in Lösung, welchen Verfasser als »Histon« bezeichnet. Er kann durch Ausfällen mit Natriumchlorid, Waschen des entstandenen Niederschlages mit salzhaltiger Säure und Entfernung des Salzes mittelst Dialyse gereinigt werden. Er ist löslich in Wasser und giebt wie Pepton in der Kälte Rothfärbung mit Natronlauge und Kupfersulfat; er wird aus der Lösung gefällt durch Sättigen mit Natriumchlorid, Ammoniumchlorid, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumcarbonat; er wird ferner gefällt durch Ammoniak, Natronlauge, Kalkwasser, Salpetersäure (der Salpetersäureniederschlag löst sich in der Wärme), dagegen nicht durch Calciumchlorid, Quecksilberchlorid, Bleiacetat, Natriumphosphat, Essigsäure, Schwefelsäure. Siedehitze coagulirt nicht; Alkohol fällt die concentrirte, wässrige

Lösung, ohne dass der Niederschlag seine Löslichkeit verliert. Wird dagegen die Lösung mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, so fällt das Histon quantitativ in unlöslichem Zustand, mit allen Eigenschaften eines coagulirten Eiweisskörpers aus. Die Analyse (aschefrei berechnet) ergab vor der Fällung durch Ammoniak Schwefel 0.50 pCt., Kohlenstoff 50.41 bis 50.90, nach der Fällung 52.14 bis 52.49 pCt., Wasserstoff 6.80 bis 7.16 resp. 7.02 bis 7.20 pCt., Stickstoff 17.77 und 18.09 resp. 18.28 oder 18.46 pCt., Asche 0.43 bis 0.52 resp. 0.45 bis 0.66 pCt.; die Differenzen im Kohlenstoffgehalt bewegen sich in demselben Sinne wie die vom Verfasser beim Vergleich von Pepsinpepton mit der Muttersubstanz gefundenen (vergl. Kühne und Chittenden, *diese Berichte* XVII, 81). Herter.

Wie entledigt sich das Blut von einem Ueberschuss von Traubenzucker von Leo v. Brasol (*Arch. f. Physiol.* 1884, 211 bis 241). Verfasser studirte unter Leitung von C. Ludwig die nach intravenöser Einspritzung von Traubenzuckerlösung eintretenden Erscheinungen. Der normale Zuckergehalt des Blutes der (zu den Versuchen dienenden) Hunde (0.079 bis 0.162 pCt.) wurde durch die Einspritzung von 0.9 bis 5.3 g Traubenzucker pro Kilogramm Körpergewicht nicht in dem Maasse erhöht, als nach der Annahme der Gesammtblutmenge zu circa 7 pCt. des Körpergewichts zu erwarten war; 2 Minuten nach Beendigung der Injection (6—8 Minuten nach Beginn derselben) betrug der Zuckergehalt 0.805 bis 1.770 pCt.; nach circa 2 Stunden war der normale Procentgehalt wieder hergestellt. Ein Theil des injicirten Zuckers geht bekanntlich in den Urin über; und zwar nach den Bestimmungen von v. Brasol und von Anderson innerhalb der ersten Viertelstunde 2.44 bis 23.67 pCt. desselben, im Ganzen 18.7 bis 33.0 pCt.; diese Glykosurie dauerte 2 Stunden 35 Minuten bis über 10 Stunden. Nach Cl. Bernard (*Leçon sur le diabète* 1876, 152) beginnt die Niere erst Zucker abzuscheiden, wenn der Gehalt im Blut auf 0.5 pCt. gestiegen ist; Verfasser beobachtete, dass in obigen Versuchen die Zuckerausscheidung im Harn noch fortdauerte, als der Gehalt im Blute schon wieder zur Norm zurückgekehrt war.

Die wider Erwarten geringe procentische Erhöhung des Zuckergehalts im Blute erklärt sich zum Theil aus einer bedeutenden Vermehrung des Blutvolumens (auf das Doppelte bis Dreifache der Norm) durch Endosmose aus den Säften des Körpers, zum Theil auch aus dem Uebertritt von Zucker in die verschiedenen Flüssigkeiten und Gewebe des Körpers, doch fehlte schon bald nach der Einspritzung ein erheblicher Theil des zugeführten Zuckers, welcher als solcher weder im Urin, noch in den verschiedenen Körpertheilen aufgefunden werden konnte. Die nach der Zuckerinjection eintretende endosmotische Verdünnung des Blutes war durch die Herab-

setzung im Gehalt an Hämoglobin und an Serumeiweiss zu erkennen; 2 Minuten nach der Einspritzung war der Hämoglobingehalt auf 81 bis 31 pCt. des vorher festgestellten Normalwerthes gesunken, der Eiweissgehalt des Serum auf 64 bis 35 pCt. Der normale Gehalt des Serum an Eiweiss wird schneller wieder erreicht als der normale Hämoglobingehalt. Diese Veränderungen in der Zusammensetzung des Blutes werden nicht durch den Lymphstrom vermittelt, denn sie erfolgen auch nach Verstopfung des Ductus thoracicus.

Die Bestimmung des Zuckers geschah nach Allihn (*Journ. f. prakt. Chem.* N. F. 22, 52) in dem durch Kochen enteiweissten Blut oder Serum. Das Blut wurde entweder durch Schütteln mit Glasperlen defibrinirt oder es wurde direkt in einer concentrirten Natriumsulfatlösung aufgefangen. Das von Milchsäure befreite Alkoholextrakt des Wasserauszugs der Organe bewirkte in wässeriger Lösung keine gute Reduktion der Fehling'schen Flüssigkeit; es wurde deshalb mit Phosphorwolframsäure und Salzsäure ausgefällt und das Filtrat nach Neutralisation mit Natriumcarbonat zur Titrirung verwendet.

Herter.

Zucker im Blute, seine Quelle und seine Bedeutung von J. Seegen (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 34, 388—421; vergl. Seegen, *diese Berichte* XIV, 2589, und Seegen und Kratschmer, l. c. XIV, 1575). Verfasser wies nach, dass der im Blute constant sich findende Zucker Traubenzucker ist; die an einem Extrakt aus Ochsenblut ausgeführten Bestimmungen durch Gährung, Reduktion und Polarisation stimmten untereinander gut überein. Im Hundeblut fand sich 0.1 bis 0.15 pCt. Zucker. (Die Bestimmung geschah mittelst Fehling'scher Lösung, nachdem das Eiweiss durch Kochen mit Natriumacetat und Eisenchlorid entfernt war.) Der Zuckergehalt des Blutes im rechten Herzen war gleich dem des Carotisblutes. Regelmässige Differenzen zwischen arteriellem und venösem Blute wurden nicht gefunden, dagegen erhielt das aus der Leber strömende Blut der Lebervenen constant etwa doppelt so viel Zucker (im Mittel 0.230 pCt.) als das in die Leber einströmende Pfortaderblut (im Mittel 0.119 pCt.). Die von Cl. Bernard aufgestellte Zuckerbildung in der Leber steht demnach ausser Zweifel. Seegen berechnet, dass bei Hunden 3 bis 41 kg Körpergewicht innerhalb 24 Stunden 179 bis 433 g Zucker aus der Leber ausgeführt wurden. Diese grossen Zuckermengen werden im Körper zersetzt; die Bildung und Umsetzung des Zuckers stellen demnach einen bedeutenden Theil des thierischen Stoffwechsels dar. Nach Ausschaltung der Leber nahm der Zuckergehalt des Blutes ab; die Unterbindung der Vena cava im Bauchraume hatte eine schwer erklärliche Vermehrung des Zuckers im Carotisblut zur Folge.

Herter.

Ueber die Nitrate des Thier- und Pflanzenkörpers von Th. Weyl (*Arch. f. pathol. Anat.* 96, 462—474). Verfasser bespricht die auf das Vorkommen von Salpetersäure im Harn bezügliche Literatur (vergl. auch Röhmann, *diese Berichte* XIV, 1114, 1576, 2596). Die Salpetrigsäurereaktion im Destillat des angesäuerten Menschenharns (Bence-Jones, *Philosph. transact.* London 1851, II, 399), welcher selbst in frischem Zustande diese Reaktion nicht giebt, wurde von Jaffé (*Journ. f. prakt. Chem.* 59, 238; 1853) constant gefunden, aber falsch gedeutet, von Wulffius (*Ueber den Nachweis von Salpetersäure im Harn.* J. D. Dorpat 1861) mit Sicherheit auf aus normal präformirtem Nitrat gebildete salpetrige Säure bezogen. Weyl destillirte je 200 ccm. Harn mit $^1/_5$—$^1/_6$ Volumen concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure und konnte im Destillat nicht nur salpetrige Säure (mit den verschiedenen Reagentien), sondern auch öfters Salpetersäure mittelst Brucin nachweisen. — Specielle Versuche zeigten, dass nicht nur im Harn, sondern auch in reinen Harnstofflösungen salpetrige Säure einige Zeit unzersetzt bleiben kann. Herter.

Analytische Chemie.

Ueber Fällung des Mangans mit Brom von C. Holthof (*Zeitschr. anal. Chem.* 23, 491—498). Unter Bezugnahme auf die Mittheilung von Wolff (*diese Berichte* XVI, 3075 Ref.) wird eine Methode zur Ausfällung des Mangans empfohlen, welche vielfach in der Praxis benutzt wird und sich darauf gründet, dass hoch concentrirtes Ammoniak aus neutralen oder schwach sauren salmiakhaltigen Lösungen, in denen eine genügende Menge Brom vorhanden ist, unter starker Stickstoffentwicklung alles Mangan momentan als Dioxyd ausfällt, welchem nur kleine Mengen Monoxyd beigemengt sind, wenn die Lösung nicht andere Oxyde enthält, welche leicht mit dem Dioxyd fallen. Hinsichtlich der einzelnen Vorsichtsmassregeln, welche zu beachten sind, muss auf das Original verwiesen werden. Es werden durchaus genaue Zahlen erhalten, wenn keine grösseren Mengen von Kupferoxyd, Kalk, Magnesia und kein Zinkoxyd oder Baryt vorhanden sind. Wim.

Eine neue gewichtsanalytische Manganbestimmung von W. Mathesius (*Chemiker-Zeitung* 1884, 1777). Die abgewogene Probe wird in Salzsäure gelöst mit Brom oxydirt, wenn nöthig, zur Ab-

scheidung der Kieselsäure eingedampft, die mit Salzsäure aufgenommene Masse unfiltrirt in einen Literkolben gespült, mit Ammoniak nahezu neutralisirt und das Eisenoxyd durch überschüssiges aufgeschlämmtes Zinkoxyd gefällt. Hierauf füllt man zur Marke auf, filtrirt durch ein trockenes Filter die Hälfte ab, versetzt das Filtrat mit ziemlich viel ganz reinem Chlorammon, sodann mit Ammoniak in starkem Ueberschuss und fällt das Mangan durch einen bromhaltigen Luftstrom, welcher in die Lösung eingeleitet wird. Es soll völlig frei von Zink als reines Hyperoxyd gefällt werden. Man leitet nach der Fällung durch die Flüssigkeit noch etwa 10 Minuten lang einen lebhaften Luftstrom, welcher zuvor durch Ammoniaklösung gestrichen war. Das Manganhyperoxyd wird geglüht und als Mn_3O_4 gewogen, oder bei kleinen Mengen besser als Sulfat bestimmt. Das durch bromhaltige Luft gefällte Hyperoxyd ist durch Auflösen in wässeriger schwefliger Säure auf dem Filter leicht in Mangansulfat überzuführen.

Schertel.

Ueber die Bestimmung des Eisens durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von freier Salzsäure und Chloriden von John J. Hood (*Chem. News* 50, 278). Um den störenden Einfluss der Salzsäure bei der Titration mit Permanganat zu paralysiren, empfiehlt der Verfasser, dem die von A. Zimmermann längst empfohlene Anwendung von Mangansulfat scheinbar noch nicht zur Kenntniss gelangt ist, einen Zusatz von Magnesiumsulfat. Schertel.

Apparat zur schnellen Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds von Martinon (*Bull. soc. chim.* 42, 449, 451). In dem durch Zeichnung erläuterten Apparat wird das Wasserstoffsuperoxyd schwach alkalisch gemacht, mit Mangansuperoxyd zersetzt und der entwickelte Sauerstoff zur Messung gebracht. Gabriel.

Ueber die quantitative Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure und der Phosphorsäure im Dicalciumphosphat von C. Mohr (*Zeitschr. anal. Chem.* 27, 487—491). An Stelle der Methode der direkten Ausfällung der Phosphorsäure aus ihrer Lösung in citronensaurem Ammoniak mittelst Magnesiumsalz, welche als fehlerhaft bezeichnet wird, kann vortheilhaft das folgende Verfahren in Anwendung gebracht werden, welches sich darauf gründet, dass auch aus citronensäurehaltigen Lösungen durch Zusatz von rauchender Salpetersäure und Molybdänlösung die Phosphorsäure vollständig gefällt werden kann. — Etwa 5 Gramm der Probe (Superphosphate, Düngermischungen) werden in einem Mörser mit heissem Wasser behandelt und in ein Messkölbchen von 200—250ccm Inhalt filtrirt. Nach dreimaligem Aufgiessen von heissem Wasser wird der lösliche Theil vom Filter und Mörser in ein Kölbchen vereinigt und mit 25ccm einer

alkalischen Lösung von Ammoniumcitrat eine Stunde lang bei 60—70° digerirt. Die Lösung wird zu der oben erwähnten hinzufiltrirt, und nachdem gut ausgewaschen ist, bis zur Marke aufgefüllt.

10—20 ccm der mit Salpeterlösung schwach angesäuerten Lösung werden mit dem gleichen Volum rauchender Salpetersäure versetzt, reichlich mit Molybdänlösung vermischt, eine Stunde lang im Sandbade bei 85° digerirt und nach dem Erkalten filtrirt. Der gelbe Rückstand wird in Ammoniak gelöst, filtrirt und mit Magnesiamixtur gefällt. Der Niederschlag entweder gewogen oder (*diese Berichte* XV, 1214) mit Uran titrirt. Ein wesentlicher Vortheil dieses Verfahrens vor dem der direkten Fällung mit Magnesialösung beruht noch darin, dass das Verfahren bei allen Phosphaten in Anwendung kommen kann, in welchen sich Magnesiaverbindungen finden. Will.

Volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Alkalien, Calcium, Magnesium, Eisen und Thonerde von J. Bongartz (*Arch. Pharm.* **222**, 846—854). Phosphorsäure im freien Zustande oder gebunden an Kalium oder Natrium lässt sich nach Thompson leicht durch Kalilauge von bestimmtem Gehalte ermitteln, wenn Methylorange oder Phenolphtaleïn als Indicator benutzt werden. Wird freie Phosphorsäure nach Zusatz von Methylorange mit Kalilauge versetzt, bis die Farbe von Roth in Gelb umschlägt, so ist gerade KH_2PO_4 gebildet. Bei weiterem Zusatz von Kalilauge mit Phenolphtaleïn als Indicator, bis Rothfärbung eintritt, ist K_2HPO_4 gebildet. Die Titrirung kann dann wieder rückwärts mit Salzsäure oder Schwefelsäure bis zum Wiedererscheinen der Rothfärbung des Methylorange durchgeführt werden. Durch den Zusatz der Säure geht dabei K_2HPO_4 wieder in KH_2PO_4 über. Ebenso lässt sich durch Kalilauge die an Calcium, Magnesium, Eisen und Thonerde gebundene Phosphorsäure bestimmen. Durch Kalilauge wird der Ueberschuss der Salzsäure neutralisirt und wenn die rothe Farbe des Methylorange in Gelb übergeht, ist gerade Monocalciumphosphat gebildet. Bei weiterem Titriren, bis Phenolphtaleïn eine rothe Färbung hervorruft, wird neben Tricalciumphosphat Dicalciumphosphat und einfach saures Kaliumphosphat gebildet nach der Gleichung:

$$2CaH_4(PO_4)_2 + 6KOH + 2CaCl_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 6H_2O + CaHPO_4 + K_2HPO_4 + 4KCl.$$

168 KOH entsprechen folglich 142 P_2O_5.

Rückwärts kann dann die Titrirung mit Salzsäure wiederholt werden.

Bei Gegenwart einer zur Bildung von Tricalciumphosphat genügenden Menge Calciumchlorid oder auch eines Ueberschusses geht

das Monocalciumphosphat durch Zusatz von Kalilauge in Tricalciumphosphat über:

$$CaH_4(PO_4)_2 + 4KOH + 2CaCl_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 4KCl + 4H_2O.$$

224 KOH entsprechen dann $142 P_2O_5$.

Bei Gegenwart einer genügenden Menge Phosphorsäure fallen Eisen und Thonerde durch Zusatz von Ammoniakflüssigkeit als dreibasische, in Essigsäure unlösliche Phosphate aus. Dieselben können nach dem Auswaschen in Salzsäure gelöst und dann analog dem Kalksalz titrirt werden:

$$3Fe_2(PO_4)_2 + 6HCl = 2Fe_2H_3(PO_4)_3 + Fe_2Cl_6.$$

112 KOH entsprechen $142 P_2O_5$.

Der Verfasser zeigt, in welcher Weise sich dies Verhalten zweckmässig bei Düngeranalysen verwerthen lässt. WIII.

Eine neue Methode zum Nachweis von Jod, Brom und Chlor von E. Hart (*Chem. News* 50, 268). Die zu prüfende Substanz, welche, wenn sie Nitrate, Chlorate, Jodate oder Bromate enthält, oder wenn die Halogene an Silber gebunden sind, zuerst mit Natriumcarbonat geschmolzen werden muss, wird mit etwas saurer Eisenoxydsulfatlösung erhitzt und die Dämpfe durch Stärkelösung geleitet. Ist Jod zugegen, so wird dies unter Zusatz von etwas mehr Eisensulfatlösung so lange fortgesetzt, bis sich frisch vorgelegte Stärkelösung nicht mehr blau färbt. Dann wird etwas Wasser und einige Tropfen Chloroform vorgelegt und ein kleiner Krystall von Kaliumpermanganat in den Kolben gebracht und wieder zum Sieden erhitzt. Bei Gegenwart von Brom färbt sich das Chloroform roth. Durch allmählichen Zusatz von Kaliumpermanganat und Eisenlösung wird so alles Brom ausgetrieben und dann das Filtrat nach Reduction mittelst Alkohols mit Silberlösung auf Chlor geprüft. WIII.

Ueber die Auffindung von Cyaniden bei Gegenwart anderer Cyanverbindungen von W. J. Taylor (*Chem. News* 50, 227). Cyanide können in Gegenwart anderer Cyanverbindungen, wie Ferrocyankalium u. s. w. leicht nachgewiesen werden, wenn man die Probe mit dem gleichen Volum Wasser und einem Ueberschuss doppelt kohlensauren Natrons destillirt und das Destillat auf Blausäure prüft. Bei Gegenwart von Quecksilber müssen der Lösung wenige Gramme reinen Zinks zugesetzt werden. WIII.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

B. Wackenroder in Cöthen. Verfahren zur Darstellung von Strontiumcarbonat aus Coelestin mittelst Kaliumsaccharat und Kohlensäure. (D. P. 30205 vom 13. Juni 1884.) Baryumsaccharat, welches aus Melassen, Syrupen etc. mittelst Aetzbaryt erhalten wird, wird durch Kochen mit Kaliumsulfat in Kaliumsaccharat übergeführt, welches vom abgeschiedenen Baryumsulfat getrennt wird. Zu der Lösung wird fein gepulverter Coelestin hinzugefügt und unter Kochen Kohlensäure eingeleitet; es bildet sich eine Lösung von Kaliumsulfat und Zucker, welche vom ausgeschiedenen Strontiumcarbonat getrennt wird. — Die Lösung wird eingedampft, abgekühlt und das auskrystallisirte Kaliumsulfat von der Flüssigkeit getrennt. Die zuckerhaltige Lauge wird zur Trockene gedampft, und aus dem Rückstand wird der Zucker mit Spiritus von 50—60° Tr. extrahirt. — Aus der alkoholischen Lösung gewinnt man mittelst Destillation Zucker und Alkohol, aus dem Baryumsulfat nach bekannter Methode Aetzbaryt.

M. B. Vogel in Lindenau bei Leipzig. Verfahren zur Darstellung antimonhaltiger Substanzen. (D. P. 30194 vom 21. März 1884.) Eine wässerige Traubenzuckerlösung wird mit 20procentiger Kalkmilch versetzt und vier Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Dann wird der überschüssige Kalk ausgefällt und abfiltrirt und die mit Salzsäure sauer gemachte Lösung bei 40° C. mit Antimonoxyd digerirt. Anstatt die Zuckerlösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst zu überlassen, wird vortheilhaft eine grössere Menge Kupfervitriol hinzugefügt und anfänglich bei 25°, zuletzt allmählich steigend, bei 40° C. Luft hindurch geblasen. Die Gegenwart des Kupferoxyds verhindert die Dunkelfärbung der Lösung. — Die Antimonlösung soll den Brechweinstein in den Gewerben ersetzen.

C. Hoepfner in Berlin. Neuerungen in der Elektrolyse von Halogensalzen der Leicht- und Schwermetalle. (D. P. 30222 vom 8. April 1884.) Um die durch Ausscheidung von Wasserstoff an der Kathode bedingte und den Strom stark schwächende Polarisation zu beseitigen, wird die Kathode im Contakt mit leicht reducirbaren Verbindungen gebracht, mit Lösungen von Oxydsalzen des Eisens, Mangans, Quecksilbers etc. oder auch mit festen Körpern, welche durch Alkalimetall bezw. Wasserstoff reducirbar sind, unter denen

Bleisuperoxyd und Mennige besonders geeignet sind. Das an der Anode frei werdende Halogen kann direkt in der betreffenden Zelle des elektrolytischen Zersetzungsapparates in chemische Aktion treten oder aber auch durch Ableiten, z. B. bei der Abscheidung von Chlor, gewonnen werden.

Fonderie de Nickel et Métaux Blancs in Paris. Verfahren zur direkten Gewinnung von schmiedbarem Ferronickel und Ferrokobalt aus den Rohsteinen des Nickels und Kobalts. (D. P. 29547 vom 7. Februar 1884.) Die Rohsteine von Nickel und Kobalt bezw. die Schmelzprodukte von Nickelkobalt mit Chromerzen werden in einem Tiegel oder Ofen mit Eisencyanür oder Ferrocyankalium und Mangansuperoxyd zusammengeschmolzen. Vor dem Abstich wird dann, um die Homogenität und Dichtigkeit der Legirung noch zu erhöhen, eine kleine Quantiät Aluminium hinzugefügt.

Alexander Dick in London. Verfahren zur Darstellung von Mangankupfer. (D. P. 30295 von 26. Juni 1884.) Siliciumhaltiges Ferromangan wird mit reinem Kupfer in einem Tiegel oder Ofen zusammengeschmolzen, und in dem Falle, dass das Ferromangan nicht die ausreichende Quantität Silicium enthält, wird Silicium in Verbindung mit Eisen als sicilicirtes Spiegeleisen oder auch in Verbindung mit anderen Metallen zugesetzt. Beim Ausguss des geschmolzenen Gemisches in Formen zeigt sich das gebildete Mangankupfer von dem das Silicium und auch etwas Mangan enthaltenden Eisen in einer Schicht geschieden.

F. A. Reinecken in Eller bei Düsseldorf. Neuerung in dem unter No. 24633 patentirten Verfahren zur Entzinnung und Entzinkung von Metallabfällen in hermetisch verschliessbaren Apparaten. (D. P. 30254 vom 8. März 1884.) Um die Gewinnung von Ammoniak beim Entzinnungsprocess zu ermöglichen, wird als Oxydationsmittel in den früher im Patent 24633 beschriebenen hermetisch verschliessbaren Apparaten Salpeter angewendet, welcher bei seiner Einwirkung auf Zinn Sauerstoff abgiebt und dabei in Aetzkali und Ammoniak zerfällt. Der Process geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$4Sn + 6NaOH + 2NaNO_3 = 4Na_2SnO_3 + 2NH_3.$$

P. Suckow in Breslau. Verfahren zum Verbleien von Metallblechen. (D. P. 30214 vom 9. Juli 1884.) Das Metallblech wird ebenso wie das Bleiblech zunächst verzinnt. Beide Theile werden mit den Zinnflächen, nachdem diese mit Colophonium bestreut worden sind, aufeinander gelegt und von aussen soweit erwärmt, dass das Zinn zu schmelzen beginnt. Durch Andrücken des Bleiblechs wird dann eine innige Vereinigung mit dem andern Metall bewirkt.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a./Rh. Verwendung von chlorirten Chlorameisensäureäthern statt des Chlorkohlenoxyds bei dem im Patent No. 27789 geschützten Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen. (D. P. 29962 vom 1. Juli 1884.) Zusatz zum Patent No. 27789, vergl. Bd. XVII, S. 339. In der Patentschrift No. 27789 ist das Chlorkohlenoxyd unter den Ersatzmitteln des Phosphorchlorürs aufgeführt, welche, wie dieses, die Umwandlung der tertiären alkylirten Amidoderivate des Benzophenons bewirken können. — Aehnlich wie das Chlorkohlenoxyd verhalten sich nun gewisse Derivate desselben, welche durch Chloriren der nach bekannten Methoden (Ann. Chem. 205, S. 229) durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Methyl-, Aethyl-, Isobutyl- und Amylalkohol darstellbaren und an sich unwirksamen Chlorameisensäureäther entstehen. — Aus dem Chlorameisensäuremethyläther erhält man eine sehr energisch wirkende Fraktion vom Siedepunkt 110° bis 120°, und aus den Chlorameisensäure-, Aethyl-, Isobutyl- und Amyläthern entsprechende gechlorte Aethyl- (Siedepunkt 140° bis 170°), Isobutyl- (Siedepunkt 210° bis 230°) und Amylester (Siedepunkt 230° bis 250).

Chemische Fabrik vorm. Hofmann & Schötensack in Ludwigshafen a. Rhein. Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure durch Einwirkung von Phosgen auf Phenolnatrium, am besten unter Zusatz von Natronhydrat. (D. P. 30172 vom 2. Februar 1884, II. Zus.-P. zu 24151, vergl. S. 17.) In einem mit Rührwerk versehenen Doppelkessel wird Phenol und Natronlauge in dem Verhältniss von 3 auf 4 Molekülen zu staubiger Trockne verdampft, hierauf, bei 140° beginnend, Chlorkohlenoxydgas eingeleitet, wobei die Temperatur allmählich bis 200° gesteigert wird. Sobald das Phenol, welches anfangs in Strömen destillirt, zu 90 pCt. der berechneten Menge abdestillirt ist, wird die Operation unterbrochen, der staubige Rückstand von basisch salicylsaurem Natron in Wasser gelöst und die rohe Salicylsäure mit Hülfe von Salzsäure ausgefällt, nachdem vorher der letzte Antheil von Phenol unter Zusatz von 1 Molekül Salzsäure auf 1 Molekül Salicylsäure mit Wasserdampf abgeblasen worden ist.

J. H. Loder in Utrecht. Neuerungen in dem Verfahren zur Bereitung von Farbstoffen durch Einwirkung einer in alkoholischer Gährung befindlichen Zuckerlösung auf aromatische Verbindungen. (D. P. 29990 vom 9. Februar 1884, II. Zus.-P. zu 23962, vergl. Bd. XVI, S. 2542.) Die Farbstoffe werden in alkoholischer Lösung aus Phloroglucin, Catechin (Moringerbsäure, Quercetin), Resorcin, Orcin (Orseille) und Phenylverbindungen bereitet, indem diese Stoffe mit einer Zucker- oder Glucoselösung oder einer in der Alkoholfabrikation gebräuchlichen Maische angesetzt, gekocht

und mit derselben in Gährung versetzt werden. Dabei werden noch verschiedene Säuren und Salze zugesetzt.

L. Rosenthal in Frankfurt a./M. Verfahren zur Herstellung rissefreier Cementstücke, besonders künstlicher Lithographiesteine. (D. P. 30063 vom 23. November 1883.) Um das Schwinden des Cements zu beseitigen, wird derselbe mit dem gleichen Gewicht an Cement, der bereits abgebunden hat, versetzt, d. h. mit gut erhärteten, aus Cement und Wasser hergestellten Platten, die fein zermalen worden sind. Statt des abgebundenen Cements kann man auch kohlensauren Kalk nehmen.

Heinrich Propfe in Hildesheim. Verfahren zur Darstellung von Wasserglas aus der Melasseentzuckerungslauge. (D. P. 30193 vom 19. März 1884.) Die genannten (Elutions-) Laugen werden mit Torf und Sand vermischt und verschmolzen. Hat man concentrirte Laugen, so ist ein Zusatz von Torf nicht nöthig. Die organischen Stoffe der Lauge werden durch Zusatz von etwas Salpeter oder Alkalibisulfat vollständiger zerstört.

A. Schwirkus in Berlin. Einrichtungen zur Befreiung des zur Krystalleisfabrikation bestimmten Wassers von Gasen und Kalksalzen. (D. P. 30031 vom 18. März 1884.) Die Kalksalze des Wassers werden durch Zusatz von Kalkwasser entfernt. Die absorbirten Gase werden mittelst der Luftpumpe in einem mit Rührwerk versehenen Gefässe dem Wasser entzogen. Das so behandelte Wasser liefert ein von milchiger Trübung völlig freies Eis.

C. Müllenhoff in Berlin. Conservirung des ungedeckelten Honigs vermittelst eines Zusatzes von Ameisensäure. (D. P. 30234 vom 18. Juni 1884.) Aus der Abscheidung von Ameisenräure aus dem Körper der Bienen unter gewissen Umständen hat der Erfinder auf die conservirende Wirkung dieser Säure geschlossen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Anziehung zwischen gelösten und in die Lösung eingetauchten Körpern von J. Thoulet (*Compt. rend.* 99, 1072). Verfasser führt verschiedene Beobachtungen an, welche beweisen sollen, dass feste Körper, die in Lösungen eingetaucht sind, auf die gelösten Salze eine Anziehung ausüben, welche einen Theil der Salze aus der Lösung zu entfernen vermag. Horstmann.

Ueber die Dissociation des Chlorhydrates von H. le Chatelier (*Compt. rend.* 99, 1074). Verfasser findet in Uebereinstimmung mit einem Satze der Thermodynamik, dass die Curve der Dissociationsspannung des festen Chlorhydrats eine plötzliche Richtungsänderung erleidet bei der Temperatur, bei welcher das Eis in Berührung mit Chlorgas schmilzt, bei ca. -1^0. Die Spannung des Chlorgases über dem in Dissociation befindlichen Hydrate ist bei der Schmelztemperatur gleichgross, ob das Wasser fest oder flüssig ist. Bei niedrigeren Temperaturen aber ist die Spannung grösser in Gegenwart von festem Eis, als wenn das Wasser flüssig bleibt. Man kann diese Erscheinung unmittelbar constatiren, indem man durch langsame Abkühlung des Systems das Wasser in überschmolzenem Zustande erhält. Wenn alsdann die Erstarrung eintritt, so sieht man die Spannung des Chlorgases steigen und bei constanter Temperatur einen höheren constanten Werth annehmen als zuvor. Bei -6^0 z. B. beträgt der Unterschied bereits nahe 10 cm. — Die Grösse der Richtungsänderung, welche die Spannungscurve erleidet, steht nach der Theorie in Beziehung zu dem Unterschiede der Bildungswärmen des Chlorhydrates für festes und für flüssiges Wasser. Nach des Verfassers Berechnung wird diese Beziehung durch die bekannten Beobachtungsdaten mit befriedigender Annäherung bestätigt. Horstmann.

Neue Methode für die Messung der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs und der organischen Verbindungen von Berthelot und Vieille (*Compt. rend.* 99, 1097). Um mit der sogenannten calorimetrischen Bombe (*diese Berichte* XIV, 1554) auch die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs und nicht flüchtiger organischer Verbindungen bestimmen zu können, verwenden die Verfasser Sauerstoff, welcher bis etwa 7 Atmosphären comprimirt ist. Sie finden, dass nach dieser Methode die Verbrennung rasch und vollständig verläuft, wenn durch die verbrennende Substanz von dem vorhandenen Sauerstoff nicht mehr als 30—40 pCt. verbraucht wird. — Von den erhaltenen Resultaten geben die Verfasser zunächst die Verbrennungswärme der Cellulose (Baumwolle). Dieselbe beträgt (bei constantem Volum):

für 1 g Substanz, trocken, abzüglich der Asche	4.2 Cal.
für 1 Mol. Gew. (162 g)	680.4 Cal.

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass die Cellulose (wie auch andere der sogenannten Kohlehydrate) einen bedeutenden Ueberschuss an Energie enthält gegenüber dem Kohlenstoff und dem Wasser, aus welchen man sich dieselbe zusammengesetzt denken kann. Ein Theil dieses Ueberschusses findet sich auch noch in verschiedenen Sorten Holzkohle, wie sie zur Fabrikation von Schiesspulver verwendet werden. Die Verbrennungswärme solcher Kohlesorten haben die Verfasser auf demselben Wege ermittelt. Horstmann.

Verbrennungswärme der Aether einiger Säuren der Fettreihe von W. Louguinine (*Compt. rend.* 99, 1118). Verfasser findet die Verbrennungswärme für je ein Molekulargewicht (im flüssigen Zustande) von

Allylacetat	$C_5H_8O_2$	655.828 Cal.
Diäthyloxalat	$C_6H_{10}O_4$	716.203 »
Aethylmalonat	$C_7H_{12}O_4$	860.630 »
Diäthylsuccinat	$C_8H_{14}O_4$	1007.679 »

Die Zahlen stimmen nach dem Verfasser nahe überein mit den Summen der Verbrennungswärmen der betreffenden Säuren und Alkohole, aus welchen die Aether unter Austritt von Wasser entstehen können. Horstmann.

Ueber den Schmelzpunkt in Contakt befindlicher Körper und über die Elektrolyse des festen Jodsilbers von O. Lehmann (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XXIV, I). Verfasser beweist durch mikroskopische Untersuchung an einer Reihe von Beispielen, dass an der Berührungsstelle zweier im flüssigen Zustande mischbarer Körper der Schmelzpunkt erniedrigt erscheint, und dass das Erstarrungs-

produkt gemengter Schmelzflüsse im allgemeinen ein mechanisches Gemenge der Bestandtheile ist. Beides war nach den makroskopisch bekannten Thatsachen zu erwarten. — Bei der Elektrolyse von festem Jodsilber wandert das Silber durch die Krystalle hindurch, ohne dass deren Struktur geändert erscheint, wie das Natrium durch festes Glas nach den Beobachtungen von Warburg, *diese Berichte* XVII, Ref. 193. Kleine Theilchen metallischen Silbers, die sich von der Elektrode losgelöst haben, sieht man unter dem Mikroskop beim Durchgang des Stromes in oder auf dem Jodsilber sich bewegen, indem dieselben am einen Ende elektrolytisch sich auflösen, am andern Ende sich vergrössern. Horstmann.

Ueber die Möglichkeit der Begründung einer kinetischen Gastheorie auf anziehende Kräfte allein von L. Boltzmann (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XXIV, 37). Verfasser macht darauf aufmerksam, dass zur Erklärung der Eigenthümlichkeiten des Gaszustandes nach der kinetischen Theorie die Annahme abstossender Kräfte, von welcher bisher meistens ausgegangen wurde, nicht unbedingt nothwendig ist. Das Ergebniss der Theorie bleibt vielmehr auch dann mit der Erfahrung in Uebereinstimmung, wenn man nur anziehende Kräfte annimmt, die nach ähnlichen Gesetzen wirken wie die bisher angenommenen abstossenden. — Zwei bewegte Moleküle trennen sich nach jedem Zusammenstosse wieder, auch wenn sie anziehende Kräfte auf einander ausüben. Wenn jedoch gleichzeitig mehr als zwei Moleküle zusammentreffen, so können einige derselben durch die anziehenden Kräfte dauernd vereinigt bleiben. Daraus ergiebt sich, dass die Erscheinungen der Dissociation und der Dampfbildung durch dieselben anziehenden Kräfte erklärt werden können, welche bei den einfachen Zusammenstössen der Moleküle im Gaszustande thätig sind. Horstmann.

Ueber die Bromsubstitutionsprodukte von Berthelot und Werner (*Ann. chim. phys.* III, 551) vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 298.

Untersuchungen über die Bromphenole von E. Werner (*Ann. chim. phys.* III, 567) vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 298.

Ueber die Lösungswärme des Kalium- und Lithiumsulfates von Spencer Umfreville Pickering (*Chem. Soc.* 1885, 98). In Fortsetzung seiner Untersuchung (siehe *diese Berichte* XVIII, Ref. 2) fand Verfasser als Lösungswärme des Kaliumsulfates, welches vorher auf verschiedene Temperaturen erhitzt worden war, als Minimalwerth — 6044, als Maximalwerth — 6290, im Mittel — 6167 Cal., als Lösungswärme des Lithiumsulfates 6467—6563 Cal. und somit bei beiden Salzen keinen Beweis für die Existenz mehrerer Modifikationen.

Schertel.

Calorimetrische Untersuchung des Magnesiumsulfates von Spencer Umfreville Pickering (*Chem. Soc.* 1885, 100). Das einfach gewässerte Magnesiumsulfat hat nach des Verfassers Versuchen eine Lösungswärme = 12131 Cal. (Favre 10986, Thomsen 13300). Da die Darstellung dieser Hydratstufe sehr schwierig ist, so brachte der Verfasser für einen etwas höheren Wassergehalt seiner Präparate Correcturen an. Die Lösungswärme des wasserfreien Magnesiumsulfates wurde in naher Uebereinstimmung mit Thomsen = 20765 Cal., die des siebenfach gewässerten Salzes = —3915 Cal. gefunden. Gründe für die Annahme mehrerer Modifikationen des wasserfreien Sulfates fanden sich nicht. Schertel.

Ueber die Löslichkeit gewisser Salze in geschmolzenem Natriumnitrat von F. Bickell Guthrie (*Chem. Soc.* 1885, 94). Verfasser prüfte die Löslichkeit der Sulfate, Chromate und Carbonate von Baryum, Strontium, Calcium und Blei in geschmolzenem Natriumnitrat, indem er die genannten Salze in kleinen Portionen in das geschmolzene Nitrat bis zur Sättigung eintrug, die Schmelze bis zur beginnenden Erstarrung abkühlen liess, ausgoss und analysirte. Es ergab sich, dass diese Salze zu einem gewissen Betrage von dem geschmolzenen Nitrate gelöst werden, dass die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt, und dass der Ueberschuss unverändert ausgeschieden wird. Am löslichsten erscheint Bleisulfat — 6.82 pCt. — und Baryumsulfat — 2.61 pCt. —, am wenigsten löslich die Carbonate. Schertel.

Ueber ein praktisches spektroskopisches Verfahren von Eug. Demarçay (*Compt. rend.* 99, 1069—1071). Der Funke des früher (*diese Berichte* XVIII, Ref. 2) beschriebenen Induktors durchdringt nicht einmal dünne Schichten sogar gut leitender Flüssigkeiten; um ihr Spektrum zu erhalten, lässt man sie daher von einem aus 8 feinen (0.15 mm) Platindrähten gewundenen Docht aufsaugen, welchem ein dicker Platindraht als positiver Pol gegenüber steht. Unter diesen Umständen genügt eine Funkenlänge von 0.5—0.25 mm und noch darunter. Die Lösung des zu untersuchenden Metalls muss wenig concentrirt und haltbar sein. Als Lösungsmittel empfiehlt sich bei Niob, Tantal, Kiesel und Wolfram die Flusssäure. Die (Linien-) Spektren der einfachen Körper werden auf diese Weise im allgemeinen leicht, diejenigen einiger Metalloïde (Arsen, Tellur, Selen) schwierig erhalten. Schwefel-, Selen-, Phosphor- und Arsensäure geben das Spektrum des betreffenden Metalloïds, welches indess, wenn eine Spur eines Metalls in Lösung ist, verschwindet. Aehnlich verhalten sich die Halogenwasserstoffsäure und Salpetersäure. Alle diese Spektren erscheinen denjenigen des elektrischen Flammenbogens ähnlich. Gabriel.

Bestimmung einiger Atomgewichte von J. D. van der Plaats (*Compt. rend.* 100, 52—55). Verfasser findet das Atomgewicht des Kohlenstoffs durch Verbrennung von gereinigtem Graphit, Zucker- und Papierkohle zu 12.0010—12.0053. Für Phosphor ergab sich 1) durch Bestimmung des nach folgender Gleichung $5Ag_2SO_4 + 5H_2O + 2P = 5H_2SO_4 + P_2O_5 + Ag_{10}$ ausgeschiedenen Silbers: 30.90 und 30.97; 2) durch Silberbestimmung im Silberphosphat: 31.08 und 30.95; 3) durch Wägung der aus Phosphor und Sauerstoff unter geringem Druck entstehenden Phosphorsäure: 30.99 und 30.96. (O = 16 und Ag = 107.93 gesetzt.) Für Zinn wurde gefunden 1) durch Oxydation zu Zinnsäure 118.11 und 118.03; durch Reduktion der Zinnsäure mittelst Wasserstoffs: 118.02—118.14. Als man reines, durch Reduktion von Zinkoxyd mittelst Wasserstoffs erhaltenes Zink in Schwefelsäure löste und das entwickelte Wasserstoffgas mass, ergab sich (H = 1 gesetzt) für Zn 65.14—65.21. Gabriel.

Bemerkungen, das Atomgewicht des Wismuths betreffend, von R. Schneider (*Journ. pr. Chem.* 80, 237—251). Die Abhandlung giebt Referate der Untersuchungen von Marignac und von Löwe (*diese Berichte* XVII, 3056 u. 3061), deren Ergebniss mit dem der Untersuchung von Schneider (*Pogg. Ann.* 82, 303) zusammentrifft und wonach das Atomgewicht des Wismuths = 208 anzunehmen ist, auf Sauerstoff = 16 bezogen. Schotten.

Ueber die Hydrate des Chromsesquichlorids von L. Godefroy (*Compt. rend.* 100, 105—108). Durch ein Gemisch von 700 g Alkohol und 300 g feingepulverten Kaliumbichromats leitet man Chlor, bis die Flüssigkeit raucht, filtrirt durch Glaswolle und destillirt das Filtrat, bis sich zwei Schichten bilden: die untere erstarrt beim Erkalten und giebt umkrystallisirt Peligot's Hydrat: $Cr_2Cl_6 + 12H_2O$ in grünen, rautenförmigen, hygroskopischen Plättchen. Die gesättigte Lösung dieses Hydrates scheidet nach mehrtägigem Verweilen im trockenen Vacuum unter 6° die Verbindung $Cr_2Cl_6 + 20H_2O$ in glänzenden, grünen, triklinen Nadeln ab, welche, äusserst wasserbegierig, über 6—7° schmelzen und über Schwefelsäure in das Hydrat mit $12H_2O$ übergehen; letzteres verwandelt sich, wenn es bis zur Gewichtsconstanz im trockenen Vacuum verweilt, in das Hydrat $Cr_2Cl_6 + 8H_2O$, ein hellgrünes, wenig hygroskopisches Pulver. Die wässrige Lösung der genannten Hydrate ist schön grün ohne Dichroïsmus; verdünnt, nimmt sie langsam in der Kälte, schneller in der Wärme, wahrscheinlich unter Bildung von Sesquichlorid, eine blauviolette Farbe an, doch wird der Farbenumschlag bereits durch 2.5 pCt. freier Salzsäure hintangehalten. Ein Nachweis, dass die genannten Hydrate aus Sesqui-, nicht Oxychlorid bestehen, liegt darin, dass sie mit Alkalichloriden in

die Doppelchloride $4RCl, Cr_2Cl_6 + 2H_2O$ (vergl. *diese Berichte* XVI, 2400) übergehen. Gabriel.

Ueber drei neue Iridiumverbindungen von C. Vincent (*Compt. rend.* 100, 112—114). Monomethylaminchloriridat $(NH_3CH_3Cl)_2JrCl_4$ bildet braunrothe, fast schwarze, sehr kleine, hexagonale Tafeln. Das analog zusammengesetzte Diäthylaminsalz ist etwas heller als das vorige und stellt rechtwinklige, dem orthorhombischen System angehörende Octaeder dar. Noch heller gefärbt sind die Octaeder der Trimethylaminverbindung $[N(CH_3)_3HCl]_2, JrCl_4$. Alle drei Salze blähen sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Kohle auf. Gabriel.

Ueber die Sättigung der Phosphorsäure durch Basen von A. Joly (*Compt. rend.* 100, 55—57, siehe *diese Berichte* XVIII, Ref. 36). Während bei Anwendung von Orange Nr. 3 (Poirrier) die Absättigung der Phosphorsäure durch 1 Aeq. Base erfolgt (vergl. *diese Berichte* XV, 922), braucht man bei Benutzung von Phenophtaleïn 2 Aeq. Base (vergl. auch Tobias *diese Berichte* XV, 2452; Thomsen *ibid.* XVII, Ref. 117) zur Herstellung der Neutralität. Man kann daher auch bei Gegenwart freier Säuren (z. B. Chlorwasserstoffsäure) die Phosphorsäure bestimmen, wenn man zunächst unter Zusatz von Orange und dann von Phenolphtaleïn mit Alkali titrirt. Aus der Differenz der Mengen Alkali, welche in beiden Fällen verbraucht werden, berechnet sich die Menge der Phosphorsäure. Gabriel.

Ueber das Wasserstoffsuperoxyd von Hanriot (*Compt. rend.* 100, 57—60). Verdünntes wässeriges Wasserstoffsuperoxyd concentrirt sich durch Destillation soweit, dass es etwa 12 vol. H_2O_2 enthält; stärkere Lösungen zerfallen bei der Destillation. Durch Einengen auf dem Wasserbade erhält man Lösungen, welche bis zu 72 vol. H_2O_2 enthalten. Eine verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung scheidet, in eine Kältemischung gebracht, Krystalle ab, die hauptsächlich aus Eis bestehen, so dass die Mutterlauge eine concentrirtere Lösung darstellt. (Vielleicht findet auch eine Hydratbildung statt.) Zur Bereitung der concentrirten Wasserstoffsuperoxydlösung empfiehlt Verfasser eine 6—8 vol. H_2O_2 enthaltende Lösung aus Fluorwasserstoffsäure und gut ausgewaschenem Baryumsuperoxyd zu bereiten und die Lösung mit Baryt bis zur deutlich alkalischen Reaktion zu versetzen: es fällt Baryumsuperoxyd event. mit Eisen- und Manganoxyd; man filtrirt, neutralisirt mit Schwefelsäure, concentrirt auf dem Wasserbade und dann durch wiederholtes Ausfrierenlassen bis zur Stärke von 70—80 vol. und engt schliesslich im Vacuum ein. Gabriel.

Ueber den Goldpurpur von Max Müller (*Journ. pr. Chem.* 80, 252—279). Die vorliegenden Versuche haben gezeigt, dass das Gold nicht nur die Zinnsäure (Purpur des Cassius), sondern auch

andere Körper roth zu färben vermag und dass der chemische Charakter dieser Substanzen die Rothfärbung kaum beeinflusst, indem die Färbung mit Basen, Säuren und Salzen gelingt. Die Entwickelung der rothen Farbe kann auf wässerigem Wege, in der Kälte und in der Wärme, und durch Glühen in atmosphärischer Luft und in reducirenden Gasen erfolgen. Diese Art und Weise der Herstellung, wie auch das Verhalten der verschiedenen Purpure haben dem Verfasser die Ueberzeugung verschafft, dass die rothe Farbe durch keine Verbindung des Goldes, sondern durch metallisches Gold bedingt ist und zwar durch Gold in zartester Vertheilung, in welcher es durchsichtig ist und nur die rothen Lichtstrahlen hindurchlässt. Die Annahme einer rothen allotropischen Modifikation des Goldes wird ausgeschlossen, wenn man erwägt, unter welchen verschiedenen Verhältnissen die Purpure zu Stande kommen. Den Zinn-Goldpurpur stellt man zweckmässig dar, indem man die 9 g Zinnsäure (SnO_2) aequivalente Menge Zinntetrachlorid in 200 ccm Wasser löst, mit kohlensaurem Kali bis zur alkalischen Reaktion versetzt, dann mit 1 g Gold als Chlorid und Traubenzucker, darauf bis zu 300 ccm verdünnt und so lange erhitzt, bis der brillanteste Farbenton eingetreten ist. Ist das Zinnoxyd nach Zusatz der Pottasche sehr gelatinös, so erhitzt man kurze Zeit, lässt aber vor Zusatz von Gold und Traubenzucker wieder erkalten. Uebertroffen wird der Zinn-Goldpurpur in der Schönheit der Farbe von dem Thonerde- und dem Magnesia-Goldpurpur. Zur Herstellung des letzteren versetzt man in Wasser aufgeschlämmte Magnesia usta mit Goldchlorid und erwärmt unter Umschwenken bis fast zum Siedepunkt, filtrirt den schwach gelb gefärbten Niederschlag ab, trocknet ihn und glüht ihn in Rothglühhitze. In diesem den Zinn-Goldpurpur an Feuer und Intensität der Färbung übertreffenden Purpur erweisen sich unter dem Mikroskop sämmtliche Magnesiatheilchen absolut gleichmässig gefärbt. Die rothe Farbe kommt in gleicher Intensität beim Glühen im Wasserstoffstrom zu Stande, nur mit mehr violetter Nüance. Die Farbentöne sind nach dem Glühen an der Luft je nach dem Goldgehalt die folgenden:

33½	pCt.	Gold	. braunroth	3	pCt.	Gold	. rosa
25	»	»	. dunkelcarminroth	1	»	»	. lichtrosa
20	»	»	. sattcarminroth	0.2	»	»	. zartes rosa
10	»	»	. hellcarminroth	0.1	»	»	. deutlich wahrnehmbarer rother Schein.
5	»	»	. sehr sattes rosa				

Der Thonerde-Goldpurpur übertrifft den Magnesiapurpur an Intensität noch um das fünffache bei geringem Goldgehalt. Zur Darstellung fällt man eine Lösung von Kalialaun und Goldchlorid mit Pottasche. Um das Gold vollständig zu fällen, ist hier ein Zusatz von Traubenzucker nöthig. Dem Thonerde- und Magnesiapurpur stehen

die mittelst Kalk, Calciumphosphat, Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Zinkoxyd, Bleioxyd und Kieselsäure hergestellten Purpure bedeutend nach. Entfettetes weisses Seidenzeug nimmt, wenn es 5 Minuten in einer heissen 0.3 pCt. Goldchloridlösung gelegen hat und gleich darauf in ein erwärmtes aus Traubenzuckerlösung und wenig Pottasche bestehendes Reductionsbad getaucht wird, eine intensiv rothe Farbe an.

Statt des Traubenzuckers lässt sich auch eine mit Natronlauge versetzte Lösung von Glycerin in Wasser (1 : 10) als Reductionsmittel verwenden. Der Mittheilung dieser Versuche ist eine Uebersicht der einschlägigen Literatur vorausgeschickt. Die Untersuchungen sind auch auf andere Metalle, wie Kupfer und Silber, ausgedehnt worden und haben bereits zu beachtenswerthen Resultaten geführt. Schotten.

Organische Chemie.

Ueber die Zersetzung der organischen Säuren unter dem Einfluss des Sonnenlichtes von Hugo de Vries (*Rec. trav. chim.* 8, 365—368). Versuche mit Lösungen von Oxalsäure, Aepfelsäure, Citronensäure und Weinsäure haben folgendes Ergebniss geliefert. Die Zersetzung dieser Säuren findet nur in Gegenwart des Sauerstoffs der Luft statt und zwar ausschliesslich durch die blauen Strahlen. Die Zersetzung geht schneller vor sich, wenn die Schicht dünn ist und wenn man einen Luftstrom durch die Lösungen leitet. Ist die Oxalsäurelösung stärker oder schwächer als $^1/_{10}$ normal, so tritt unter denselben Bedingungen eine geringere Zersetzung ein. Die Lösungen ($^1/_{10}$ normal) der Aepfelsäure, Citronensäure und Weinsäure werden langsamer als Oxalsäure zersetzt. Die vier Säuren werden dabei in Kohlensäure übergeführt. Ihre neutralen Kaliumsalze in Lösung dem Sonnenlichte ausgesetzt nehmen eine schwach alkalische Reaktion an. De Vries ist der Ansicht, dass das Licht nicht auf die Salze einwirkt, sondern nur auf die kleine Menge durch Dissociation aus den Salzen in Freiheit gesetzte Säure. Die genannten Säuren werden unter dem Einfluss des Sonnenlichtes durch Eisenchlorid oder Eisenhydroxyd oxydirt, welch' letztere im Dunkeln wieder Sauerstoff aus der Luft aufnehmen. Spuren dieser Eisenverbindungen genügen, um in geringer Zeit beträchtliche Mengen organischer Säuren bei Zutritt der Luft oxydiren. Diese Eigenschaft des Eisens, organische Verbindungen unter dem Einfluss des Lichts

zu oxydiren, spielt vielleicht eine Rolle bei den im Organismus der Thiere und Pflanzen sich vollziehenden Reaktionen. Ruttemann.

Condensation von Aceton und Mesityloxyd mit den Amiden der Fettreihe von F. Canzoneri und G. Spica (*Gazz. chim.* 342—351). Von dem Gedanken ausgehend durch Condensation zweier Moleküle Aceton und eines Moleküls Acetamid zum β-Collidin von Hantsch (*Ann.* 215, 1) zu gelangen, stellten die Verfasser die folgenden Versuche an:

1. Condensation von Aceton und Acetamid in Gegenwart von geschmolzenem Chlorzink in geschlossenen Röhren bei 135—140°. Hauptprodukt ist eine bei 162—163° siedende Base, deren Zusammensetzung und Eigenschaften vollständig mit dem von Heintz (*Ann.* 174, 167 und 188, 276) bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton erhaltenen Dehydrotriacetonamin übereinstimmen. Es bilden sich nebenbei höher condensirte Basen und stickstofffreie Körper. — Von den ersteren kommt einer die Zusammensetzung $C_{15}H_{23}N$ zu, sie ist identisch mit dem Dehydropentacetonamin von Heintz (*Ann.* 181, 70) und wohl nach der Gleichung:

$$C_9H_{15}N + 2C_3H_6O - 2H_2O = C_{15}H_{23}N$$

durch Einwirkung von Aceton auf Dehydrotriacetonamin entstanden.

2. Condensation von Aceton und Formamid in Gegenwart von Chlorzink. Die Reaktion findet schon bei 120° statt und giebt wie vorauszusehen dieselben Produkte wie ad 1.

3. Condensation von Aceton mit Acetamid bei 400° in geschlossenen Röhren liess ein Gemisch von Basen entstehen durch weitere Einwirkung von Aceton auf Dehydroacetonamin nach folgenden Gleichungen:

1. $C_9H_{15}N + 2C_3H_6O - 2H_2O = C_{15}H_{23}N$, Dehydropentacetonamin.
2. $C_9H_{15}N + 3C_3H_6O - 3H_2O = C_{18}H_{27}N$, Dehydrohexacetonamin.
3. $C_9H_{15}N + 4C_3H_6O - 4H_2O = C_{21}H_{31}N$, Dehydroheptacetonamin.

4. Condensation von Mesityloxyd mit Acetamid in Gegenwart von Chlorzink lieferte ein zwischen 160—260° siedendes Basengemisch. Die Fraktion 175—180° wurde der Analyse unterworfen und hieraus die Formel $C_{18}H_{13}NO$ berechnet. Diese Base, welche die Verfasser Oxyhydrocollidin nennen, soll weiter untersucht und durch Wasserentziehung vielleicht in β-Collidin verwandelt werden. Demstedt.

Ueber die Abkömmlinge der Methylsulfonsäure, insbesondere des Trichlormethylsulfonchlorids von Mc. Gowan (*Journ. pr. Chem.* 30, 280—304). Das durch Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Methylsulfonchlorid hergestellte Methylsulfonamid krystallisirt aus heissem Benzol beim Erkalten in langen

Prismen; das Anilid aus Alkohol in grossen Blättern. Schwefelwasserstoff und Cyankalium wirken auf eine alkoholische Lösung des Chlorids nicht ein. Trichlormethylsulfonchlorid geht beim Digeriren mit Barythydrat in Trichlormethylsulfonsäure über (Kolbe, *Ann. Chem.* 54, 145), auf welche Metalle in verschiedener Weise einwirken. Eisenfeile bildet damit ein in langen hellgrünen Prismen mit 5 Molekülen Wasser krystallisirendes Eisensalz, während Zink zu Dichlormethylsulfonsäure reducirt. Cyankalium verwandelt das Trichlormethylsulfonchlorid in absolut alkoholischer Lösung in trichlormethylsulfinsaures Kali und dichloroxymethylsulfinsaures Kali (Löw, *Zeitschr.* 1868, 518). Das letztere Salz wird durch Chlorphosphor in das Chlorid und dieses durch Anilin in das aus Alkohol in Rhomboëdern krystallisirende Anilid umgesetzt. Auf Trichlorsulfonchlorid wirkt Anilin in alkoholisch-ätherischer oder Benzollösung unter Bildung von Trichlorsulfonanilid; leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Benzol; aus 2 Theilen Benzol und 1 Theil Alkohol in kurzen Nadeln krystallisirend. — Ammoniak als Gas oder in Lösung zersetzt das Chlorid unter Bildung von trichlormethylsulfinsaurem Ammon (nicht sulfonsaurem; *diese Berichte* XVII, 226), Stickstoff und Salmiak. — Die aus Trichlormethylsulfonsäure mittels Zink in Gegenwart von Wasser in fast der berechneten Menge darstellbare Dichlormethylsulfonsäure bildet mit Chlorphosphor ein Chlorid, welches durch Ammoniak in ein Amid verwandelt wird, durch Schwefelwasserstoff und schweflige Säure zu Dichlormethylsulfinsäure reducirt wird.

Schotten.

Einwirkung des Chlors auf Rhodanäthyl vorläufige Mittheilung von W. James (*Journ. pr. Chem.* 30, 316). Wird trocknes Chlor unter Abkühlung in reines Rhodanäthyl geleitet, so entwickelt sich Salzsäure, kein Chlorcyan (Cahours *Ann. Chim. Phys.* [3], 18, 264). Gleichzeitig scheiden sich Krystalle von Chlorcyan ab und die Flüssigkeit wird orangegelb. Von den Krystallen abgegossen siedet diese kampherartig riechende Flüssigkeit gegen 135°, aber nicht ohne theilweise Zersetzung. Die Analysen stimmen auf die Formel eines Dichloräthylsulfochlorids, so dass die Reaktion nach folgender Gleichung vor sich gegangen zu sein scheint:

$$3C_2H_5 . S . CN + 18Cl = 3C_2H_3Cl_2 . S . Cl + Cl_3(CN)_3 + 6HCl.$$

Schotten.

Ueber Chlorcarbonylsulfamyl vorläufige Notiz von H. Schöne (*Journ. pr. Chem.* 30, 416). Das durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amylmercaptan dargestellte Chlorcarbonylsulfamyl, $Cl . CO . SC_5H_{11}$, ist ein stark lichtbrechendes, unangenehm riechendes, gegen 195° siedendes Liquidum. Ammoniak verwandelt dasselbe in das in glänzenden, bei 107° schmelzenden Blättchen krystallisirende

Amidocarbonylsulfamyl; Anilin in das bei 67° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Anilidocarbonylsulfamyl; Harnstoff in die betreffende Uramidoverbindung, welche in kleinen bei 176° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Schotten.

Ueber das Brechungsvermögen des aus Allyldimethylcarbinol sich bildenden Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{20}$ von Al. Albitzky (*Journ. pr. Chem.* 30, 213). Die Bestimmung der Brechungsindices für den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ (*diese Berichte* XVI, 1222) wurde für die Spectrallinien α, β und γ des Wasserstoffs und für Fraunhofer's Linie D ausgeführt und ergab folgende Resultate:

P	t	d_t	n_α	n_D	n_β	n_γ	A	B
164	18.4°	0.8381	1.47286	1.47683	1.48537	1.49369	1.45667	0.69829

$\frac{n_\alpha-1}{\delta}$	$P\frac{n_\alpha-1}{\delta}$	R_α	Diff.	$\frac{A-1}{\delta}$	$P\frac{A-1}{\delta}$	R_A	Diff.
0.5642	92.52	86	6.52	0.5448	89.34	84.12	5.22

Diese Resultate lassen im Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ drei doppelte Bindungen vermuthen und lassen voraussetzen, dass der Kohlenwasserstoff sich analog dem Diisobutylen aus Trimethylcarbinol bildet. (Vergl. *diese Berichte* XVI, 950 und 3047.) Schotten.

Ueber einige Abkömmlinge des Kyanäthins von Carl Riess (*Journ. pr. Chem.* 30, 145—171). Das Monobromkyanäthin (*diese Berichte* XVI, 83) wird am zweckmässigsten in der Weise dargestellt, dass man die wässerige Lösung von bromwasserstoffsaurem Kyanäthin durch eine dem Kyanäthin gleiche Gewichtsmenge Brom fällt und den zu Krystallen erstarrten Niederschlag im geschlossenen Rohr 4—5 Stunden auf 80—100° erhitzt. Aus dem entstehenden bromwasserstoffsauren Salz wird die Base durch Ammoniak in Freiheit gesetzt. Monobromkyanäthin bildet mit den Mineralsäuren leicht lösliche, aber gut krystallisirte Salze, mit Platinchlorid, Goldchlorid und Quecksilberchlorid krystallisirte Doppelsalze. Das Bromkyanäthin wie alle im Folgenden beschriebenen Derivate, besitzt einen eigenthümlichen penetranten Geruch. Durch Digestion von Bromkyanäthin mit absolutem Alkohol und Natrium am Rückflusskühler entsteht Aethoxylkyanäthin, $C_9H_{14}(C_2H_5O)N_3$, aus ätherischer Lösung nach

dem Verdunsten des Aethers in rhombischen Blättchen krystallisirend, bei 115° schmelzend, aber schon bei 100° sublimirend, in kaltem Wasser leicht löslich und zwar mit alkalischer Reaction, beim Erwärmen sich in Oeltropfen abscheidend. Die wässerige Lösung fällt Kupfer und Blei aus ihren Salzlösungen als Oxydhydrate. Die Base vereinigt sich mit Säuren und Metallsalzen zu leicht löslichen, aber gut krystallisirenden Salzen, resp. Doppelsalzen. In Eisessig mit salpetriger Säure behandelt geht sie in die Oxybase $C_9H_{12}(C_2H_5O)N_2.OH$ über. Diese löst sich leicht und mit neutraler Reaction in kaltem Wasser, weniger in heissem, leicht in Aether. Sie schmilzt schon bei 51°. Silbernitrat fällt aus der wässerigen Lösung die Verbindung $C_9H_{11}Ag(C_2H_5—O)N_2.OH$. Beim Erhitzen von Aethoxylkyanäthin mit concentrirter Salzsäure auf 200° entsteht eine bei 151° schmelzende, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter lösliche Base, die wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_9H_{12}.OH.N_2.OH$ hat. Methoxylkyanäthin bildet sich erst beim Erhitzen von Bromkyanäthin, Methyl-Alkohol und Natrium im geschlossenen Rohr auf 140°; leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser; beim Erkalten der wässerigen Lösung in grossen rhombischen Krystallen mit 1 Molekül Wasser ausfallend; bei 70° schon sublimirend, wasserfrei bei 130° schmelzend. Die wässerige Lösung schmeckt intensiv bitter und brennend, reagirt alkalisch und fällt aus Kupfer- und Bleisalzen die Oxyde. Mit Säuren, Gold-, Platin- und Quecksilberchlorid vereinigt sie sich zu leicht löslichen, gut krystallisirenden Salzen. Die aus dem Methoxylkyanäthin mittelst salpetriger Säure hergestellte Methoxyloxybase krystallisirt in Prismen, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien. Wird Monobromkyanäthin mit rauchender Salzsäure auf 200° erhitzt, so entsteht die Bromoxybase $C_9H_{12}BrN_2.OH$ Schmp. 172° (*diese Berichte* XVI, 84). Anilin verwandelt das Bromkyanäthin bei 200—230° in Anilidkyanäthin, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, fällt daraus in glänzenden, bei 125° schmelzenden Blättchen. Bei vorsichtigem Zusammenschmelzen von Bromkyanäthin und Chlorzinkammoniak scheint Amidokyanäthin zu entstehen. Cyankali verwandelt Bromkyanäthin in Kyanäthin. — Wenn Kyanäthin mit dem $2^1/_2$fachen Gewicht Brom im Rohr zehn Stunden auf 100° erhitzt wird, so entsteht Tribromkyanäthin, welches aus verdünntem Alkohol in rhombischen bei 126° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Salpetrige Säure verwandelt es in die Tribromoxybase, Schmp. 149°. Diese wird aus ihren alkalischen Lösungen schon durch Kohlensäure gefällt. — Ein dem Monobromkyanäthin entsprechendes Chlorderivat darzustellen, gelang nicht, da Chlor gleich sehr heftig auf wässerige Lösungen von Kyanäthin wirkt. In Chloroformlösung wird Kyanäthin durch Chlor in Trichlorkyanäthin verwandelt, welches bei 110° schmilzt und im Uebrigen dem Tribromkyanäthin

gleicht. Die durch salpetrige Säure daraus erzeugte Trichloroxybase bildet feine Nadeln, Schmp. 132°. Sie wird durch Jodwasserstoff bei 200° zu Oxykyanconiin $C_9H_{13}N_2(OH)$ (*diese Berichte* XIII, 1885) reducirt. Alkoholisches Kali scheint das Trichlorkyanäthin in Triäthoxykyanäthin, alkoholisches Ammoniak in Triamidokyanäthin umzuwandeln.

Mit Jod lässt sich trockenes Kyanäthin leicht zu einem kryst. Polyjodid zusammenschmelzen; Monojodkyanäthin liess sich aber nur auf folgende eigenthümliche Weise darstellen: Zu einer Lösung von Kyanäthin in verdünnter Schwefelsäure wurden $1^1/_2$ Theile Jod gefügt und dann unter Erwärmen solange tropfenweise concentrirte Salpetersäure, bis alles Jod verschwunden war. Monojodkyanäthin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen weissen Prismen, Schmp. 152°. Er löst sich in Säuren und Alkalien. Warme Natronlauge und warmes Ammoniak, ferner Zink und Schwefelsäure zersetzen es leicht unter Rückbildung von Kyanäthin. Das Golddoppelsalz lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren; ein Platinsalz konnte nicht erhalten werden. Gegen salpetrige Säure in Eisessiglösung ist das Goldkyanäthin indifferent, doch lässt sich die Jodoxybase, Schmp. 157°, durch tropfenweises Eintragen von rauchender Salpetersäure in die Eisessiglösung darstellen. Heisse verdünnte Salpetersäure und concentrirte Salzsäure bei 180° verwandeln das Jodkyanäthin in die Oxybase $C_9H_{13}N_2 . OH$ (Oxykyanconiin). Schotten.

Ueber Selenharnstoff und seine Derivate von A. Verneuil (*Compt. rend.* 99, 1154—1157). 5 g Selenharnstoff, dessen Darstellung bereits früher (*diese Berichte* XVII, Ref. 350) beschrieben ist, werden in der 15fachen, mit 1 Tropfen Salzsäure versetzten Wassermenge gelöst, mit 10 ccm Salzsäure versetzt, schnell filtrirt und das Filtrat an der Luft stehen gelassen. Die Flüssigkeit wird braun und es scheidet sich salzsaurer Oxytriselenharnstoff, $C_3N_6H_{12}Se_3O$, $2HCl (= 3CN_2H_4Se + 2HCl + O)$, in Krystallen ab, welche im durchfallenden Lichte braun, im reflectirten violett erscheinen. Das bromwasserstoffsaure Salz wird analog dargestellt und besitzt gleiches Aussehen. Durch Baryt (ähnlich durch Alkali, Ammoniak und Silberoxyd) zerfällt das Chlorhydrat nach folgender Gleichung: $C_3N_6H_{12}Se_3O$, $2HCl + BaO = BaCl_2 + 2H_2O + Se + CN . NH_2 + 2CSe(NH_2)_2$. Aus der wässrigen Lösung des Brom- (oder Chlor-) hydrates fällt bei starker Verdünnung Selen aus. Gabriel.

Ueber α-Aethylamidopropionsäure von E. Duvillier (*Compt. rend.* 99, 1120—1121). Eine Mischung von α-Brompropionsäure (1 Molekül) mit concentrirter Aethylaminlösung (etwa 3 Moleküle) wird 8—10 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, darauf mit Barytlösung versetzt, das Aethylamin durch Kochen verjagt, das Baryum mit

Schwefelsäure ausgefällt, die Amidosäure durch Silberoxyd in Freiheit gesetzt, filtrirt, das gelöste Silber mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und dann zur Trockniss gebracht. Der Rückstand wird mehrere Male mit siedendem Alkohol behandelt; nach dem Erkalten hinterbleibt die selbst in heissem Alkohol schwer lösliche Amidosäure. Sie krystallisirt aus Wasser in rhomboëderähnlichen, klinorhombischen Krystallen mit $^1/_2$ Molekül Krystallwasser, welches beim Aufbewahren der Substanz über Schwefelsäure entweicht; sie löst sich bei 25° in weniger als 2 Theilen Wasser und etwa 50 Theilen Alkohol und verflüchtigt sich beim vorsichtigen Erhitzen ohne Schwärzung und Schmelzung. Chlorhydrat und Platinsalz bilden feine, sehr leicht lösliche Nadeln; die prismatischen Krystalle des Gold- und Platinsalzes sind wasserfrei.

Gabriel.

Ueber die Unterscheidung gewisser isomerer Ketone von G. Chancel (*Compt. rend.* **99**, 1053—1056). Zur Unterscheidung der einfachen Ketone, RCOR (équikétone), von gewissen, von ihnen isomeren gemischten Ketonen, $R_I CO R_{II}$, empfiehlt Verfasser die Einwirkung der Salpetersäure, wobei 2 Nitrogruppen in das kohlenstoffreichere Alkyl eintreten (vergl. *diese Berichte* XVI, 1495); wird das Reaktionsprodukt darnach gewaschen, mit Alkohol gelöst und durch alkoholisches Kali zersetzt, so erhält man die Kaliumverbindung des betreffenden Dinitroalkylwasserstoffs. So giebt Propion, $C_2H_5 . CO . C_2H_5$, welches bei 102.7° unter 760 mm siedet und bei 0° die Dichte 0.8335 = D_o (zwischen 0°—35° ist $D_t = D_o - 0.0009731\,t$) besitzt, Dinitroäthan, $CH_3 . CH(NO_2)_2$ (acide éthylnitreux), dessen schön gelbes Kaliumsalz im Sonnenlicht sich röthet und in der Dunkelheit wieder gelb wird, sich bei 0° in 29.1 und bei 12° in 19.4 Theilen Wasser löst. Dagegen entsteht aus Methylpropylketon, $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3$, welches bei 102.4° unter 762 mm Druck siedet und bei 0° die Dichte 0.8264 = D_o (zwischen 0°—35° ist $D_t = D_o - 0.0009651\,t$) besitzt, Dinitropropan (acide propylnitreux), dessen Kaliumsalz im Licht beständig ist und sich bei 0° in 33.4 und bei 12° in 23.2 Theilen Wasser löst.

Gabriel.

Isocyanür in den Verläufen der Rohbenzindestillation von E. Nölting (durch *Dingl.* **255**, 88 aus *Bull. de Mulhouse* 1884, 46). In dem Vorlaufe der Destillation des rohen Benzins wird die Anwesenheit eines Isocyanürs (wahrscheinlich Methyl- oder Aethylisocyanür) bestätigt, welches, obwohl in geringer Menge auftretend, bei der industriellen Verwerthung solchen Benzins Vergiftungen hervorrufen kann. Behandlung desselben mit Säure wird zur Entfernung dieser Verunreinigung empfohlen.

Ruhemann.

Trennung und Bestimmung des Methylalkohols in Gegenwart von Aethylalkohol von C. de Poncy (durch *Dingl.* **254**, 500

aus *Génie civil* 1884, 352). Das Verfahren beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der durch Oxalsäure in Gegenwart von Salzsäure aus beiden Alkoholen entstehenden Oxalate — das Methyloxalat ist leicht, das Aethyloxalat schwer löslich in Wasser — und auf der Unlöslichkeit in Wasser der aus beiden Oxalaten durch Ammoniak sich bildenden Amide. Ruhemann.

Einwirkung der Metalle auf Chloralhydrat von S. Cotton (*Bull. Soc. chim.* 46, 622—625). Personne (*diese Berichte* III, 679) hat gezeigt, dass bei der Einwirkung von Zink auf Chloralhydrat in Gegenwart von Salzsäure Aldehyd entsteht. Eine andere Zersetzung vollzieht sich, wenn eine wässerige, säurefreie Lösung von Chloralhydrat mit Metallen, wie Zink und Eisen, behandelt wird. Die Reaktion variirt mit der Temperatur, der Natur des Metalles und der Art der Vertheilung desselben. Die Wirkung von Zinkstücken auf eine solche Lösung ist bei gewöhnlicher Temperatur gering, bei höherer tritt indess lebhafte Gasentwickelung auf, es entweichen neben Wasserstoff Methan und geringe Spuren von Mono- und Dichlormethan. Die beiden letzteren Produkte bilden sich bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man Zinkstaub anwendet. Das Zink wirkt demnach in der Weise auf das Chloral, dass dasselbe gespalten wird in Ameisensäure, die sich mit dem Metall vereinigt, und in Chloroform, das entweder zu Methan oder Mono- und Dichlormethan reducirt wird. Das Eisen als Pulver bewirkt eine analoge Zersetzung, wie Zinkstaub, bei Anwendung von Eisen in Form von Nägeln entsteht jedoch Chloroform. Ruhemann.

Continuirliche Aetherbildung von L. M. Norton und C. O. Prescott (*Amer. chem. Journ.* 6, 241—246). Verfasser constatiren, dass die continuirliche Bildung von Aethyläther (durch Zutropfen von Alkohol zu einer erhitzten Lösung von Alkohol in Schwefelsäure) bei weit niedrigerer Temperatur (115—120°), als man annahm, beginnt, bis 145° zunimmt, über 150° abzunehmen anfängt, aber doch ziemlich gleich bleibt bis gegen 160°. — Aus Propylalkohol wurde in analoger Weise bei 135° der Aether (Siedepunkt 82—84°) bereitet. Isobutylalkohol gab mit Schwefelsäure bei 120° und bei 135° nur schweflige Säure und Theer; Isoamylalkohol wird schon wenig über 100° zersetzt. Von den gemischten Aethern liessen sich Methyläthyläther und Aethylpropyläther aus den Mischungen der betreffenden zwei Alkohole mittelst Schwefelsäure bereiten, während die Darstellung von Methylisoamyläther (entgegen Williamson) und von Aethylisobutyläther misslang. Die continuirliche Aetherbildung scheint sich somit nur bei Alkoholen mit höchstens 3 Kohlenstoffatomen zu vollziehen. Gabriel.

Neue Reactionen des Dichloräthers von Johannes Wislicenus (*Ann.* 226, 261—281). Während Natrium selbst auf siedenden Dichlor-

äther ($CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$) ohne Einwirkung ist, wird letzterer durch Zink nach kurzer Zeit sehr heftig zersetzt: dabei entstehen statt des erwarteten Vinyläthyläthers neben Chlorzink ein weingeistlösliches, dunkelbraunes, noch etwas Chlor enthaltendes Harz, ferner Chlorwasserstoff, Choräthyl, Aethylalkohol, Monochloraldehyd und das Condensationsprodukt $C_8H_{16}Cl_2O_3$ (vergl. Abeljanz, *Ann.* 164, 220). Die Bildung des Aethylchlorürs und Monochloraldehyds kann nach Massgabe der von Ulsch (s. d. folgende Referat) beobachteten Vorgänge durch folgende Gleichung veranschaulicht werden: $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5 + ZnCl_2 = C_2H_5Cl + CH_2Cl.CHCl.O.ZnCl = C_2H_5Cl + CH_2Cl.COH + ZnCl_2$. — Lässt man Zink bei Gegenwart von Wasser auf den Dichloräther wirken, so findet zwar ebenso heftige Reaction statt, allein da harzige Nebenprodukte nicht entstanden, so scheint das entstandene Chlorzink, weil es sofort gelöst wird, sich an der Reaction nicht zu betheiligen. Die primären Einwirkungsprodukte sind: Aethylaldehyd, Aethyläther, Monochloraldehyd und Aethylalkohol (die beiden letzteren entstehen auch bei der allerdings langsam verlaufenden Zersetzung durch Wasser allein); daneben in weit kleineren Mengen Crotonaldehyd (aus Aethylaldehyd), Chloracetal (aus Alkohol und Dichloräther), ferner Oxyaldehyd (?), β-Oxychloräther und Chloräthylidenäthylatoxyd, welche auch als Produkte der Einwirkung des Wassers auf Dichloräther auftreten. Die Entstehung der 4 primären Produkte veranschaulichen die Gleichungen: $Zn + CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5 + H_2O = ZnCl_2 + C_2H_5OH + CH_3.COH$; $2Zn + 3CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5 + 2H_2O = 2ZnCl_2 + 2C_2H_5OH + 2CH_2Cl.COH + CH_3.CH_2.O.C_2H_5$.

Gabriel.

Zersetzung des Chlorkohlensäureäthers durch Chlorzink von Karl Ulsch (*Ann.* 226, 281—286). Diese Zersetzung verläuft entsprechend den Gleichungen: $aCl.CO.OC_2H_5 + aZnCl_2 = aCl.CO.OZnCl + bC_2H_5Cl + (a-b)(C_2H_4 + HCl)$; $Cl.CO.OZnCl = ZnCl_2 + CO_2$. Das Zinkchlorid wirkt demnach katalytisch. Das Verhältniss zwischen a und b ist von Temperatur und Geschwindigkeit der Zersetzung abhängig. Der gleichzeitig beobachtete Kohlensäureäthylester (ca. 10 pCt.) ist wahrscheinlich im käuflichen Chlorkohlensäureäther enthalten.

Gabriel.

Ueber die Verbindung von Essigäther und Chlorcalcium von J. Allain le Canu (*Compt. rend.* 100, 110—112). Die bereits von Liebig (*Ann.* 5, 36) erwähnte Verbindung scheidet sich beim Erkalten der auf 40—50° erwärmten Lösung von Chlorcalcium in Essigäther, in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln ab, welche die Formel $C_8H_{16}O_6.CaCl_2$ aufweisen und durch Wasser in die beiden Componenten zerfallen.

Gabriel.

Ueber die Schmelzbarkeit in der Oxalsäurereihe von L. Henry (*Compt. rend.* 100, 60—63). Aus der Tabelle:

	Differenz	Schmelzp.	Differ.
Oxalsäure $(COOH)_2$	— 80	212°	
Malonsäure $(CH)_2(COOH)_2$		132°	+ 48
Bernsteinsäure $(CH_2)_2 . (COOH)_2$ . .	— 82.95	180°	
Norm. Pyrotartarsäure $(CH_2)_3(COOH)_2$		97.5°	+ 50.5°
Adipinsäure $(CH_2)_4 . (COOH)_2$ . . .		148°	

ergiebt sich, dass beim Uebergang von einer Säure mit gerader Anzahl Kohlenstoffatomen zur nächst höheren mit einer ungeraden Zahl eine Erniedrigung um ca. 80°, und beim Uebergang von einer Säure mit einer geraden Anzahl Kohlenstoffatomen zur nächst höheren Homologen eine Erhöhung um ca. 48° im Schmelzpunkt beobachtet wird. In der Reihe der Säuren mit paarer Kohlenstoffzahl (212°, 180°, 148°) macht sich mit wachsender Kohlenstoffzahl eine Erniedrigung von 32° bemerklich; nahe gleich gross ist sie in der Reihe der Säuren mit unpaarer Kohlenstoffzahl: (132 — 97.5° = 34.5°). Auch der Dimethyläther der Oxalsäure (54°) und der Bernsteinsäure (18°) differiren im Schmelzpunkt um eine ähnliche Zahl, nämlich 36°. Gabriel.

Ueber Halogensubstitutionsprodukte der Propionsäure von L. Henry (*Compt. rend.* 100, 114—117). β-Chlorpropionsäure, $ClCH_2 . CH_2 . CO_2H$, bildet farblose, ziemlich hygroskopische Blättchen, schmilzt bei 37—38°, und siedet unter geringer Zersetzung zwischen 203—205° bei 764 mm; ihr Chlorid riecht erstickend, hat die Dichte 1.3307 bei 13° und kocht zwischen 143—145° bei 763 mm; ihr Aethyläther hat die Dichte 1.1160 bei 8° und siedet bei 162—163° unter 765 mm Druck: (das isomere chloressigsaure Propyl destillirt zwischen 161—162° bei 765 mm und zeigt die Dichte 1.1096 bei 8°); ihr Methyläther kocht bei 155—157°.

Das zweifach primär chlorirte Aethylpropionat $ClCH_2 . CH_2 . COOCH_2CH_2Cl$ entsteht aus β-Chlorpropionylchlorid und Glycolchlorhydrin, ist farb- und fast geruchlos, unlöslich in Wasser, hat das specifische Gewicht 1.282 bei 8° und siedet bei 210—215°.

α-Chlorproprionylchlorid $CH_3CHCl . COCl$ hat die Dichte 1.2394 bei 7.5° und kocht bei 109—110° unter 744 mm Druck. (Monochloracetylchlorid siedet bei 107—108°.) — β-Jodpropionsaures Methyl kocht unzersetzt bei 188° unter 756 mm Druck und hat die Dichte 1.8408 bei 7°; der Aethyläther siedet unter geringer Zersetzung zwischen 198—200° bei 754 mm und hat die Dichte 1.707 bei 8°; beide Aether werden am Licht braun und reizen nicht zu Thränen.

Das jodessigsaure Normalpropyl kocht unter 756 mm Druck bei 198°, hat die Dichte 1.6794 bei 7° und reizt zu Thränen. β-Jodpropionamid stellt wasserlösliche, am Licht sich bräunende, bei 100—101° schmelzende Tafeln, Jodacetamid kleine, bei 157—158° schmelzende Nadeln dar. Gabriel.

Ueber das Verhalten der α-Methylpropyl-β-oxybuttersäure beim Erhitzen von E. J. Jones (*Ann.* 226, 287—294). Der bei 209° siedende Propylacetessigäther wurde durch Natriumäthylat und Jodmethyl in Methylpropylacetessigsäure verwandelt, welcher bei 215 bis 217° siedet und bei 17° das specifische Gewicht 0.9575 gegen Wasser von 4° hat; der Aether gab, in der zehnfachen Menge Alkohol gelöst und mit dem Doppelten der berechneten Menge 4prozentigen Natriumamalgams behandelt, (während die eintretende alkalische Reaction von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure neutralisirt wurde), alkohollösliche, nicht krystallinisch erhältliche Natriumsalze, aus welchen Schwefelsäure ein noch nicht bei 18° erstarrendes Oel abschied. Selbiges löst Zinkcarbonat zu einem Zinksalz auf, welches in heissem weniger als in kaltem Wasser löslich ist: die beim Eindampfen der wässrigen Lösung abgeschiedenen Krystallkrusten sind α-Methylpropyl-β-oxybuttersaures Zink, $[CH_3 . CH(OH) . C(C_3H_7)(CH_3) . COO]_2Zn$. Die daraus mit Schwefelsäure isolirte, mit Aether ausgeschüttelte Säure zerlegt sich analog der α-Diäthyl-β-oxybuttersäure (vergl. Schnapp, *diese Berichte* 10, 1953) bei 170° in Aethylaldehyd und Methylpropylessigsäure; daneben entstehen nicht unbedeutende Mengen eines bei 260° noch nicht siedenden Oels — gewiss Esteranhydride der angewandten Säure. — Durch etwa $1^1/_2$tägiges Kochen mit verdünntem, alkoholischem Kali wurde aus dem Methylpropylacetessigäther Methylpropylaceton, $CH_3 . CO . CH(CH_3)(C_3H_7)$, vom Siedepunkt 142—147° und Methylpropylessigsäure, $C_6H_{12}O_2$, bei 192—194° siedend, erhalten. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl auf αγ-Dichlorcrotonaldehyd von Konrad Natterer (*Monatsh. f. Chem.* 5, 567—588). Während Chloral und Butylchloral durch Behandlung mit Zinkäthyl und dann mit Wasser primäre Trichlor-Alkohole und Aethylen liefern (Garzarolli, *diese Berichte* 14, 2759 und 2825) und Aldehyde mit den nämlichen Agentien in die entsprechenden, um C_2 reicheren, secundären Alkohole übergehen, (Wagner, *diese Berichte* 17, 1967 und Ref. 314), verläuft nach dem Verfasser die Einwirkung des Zinkäthyls auf αγ-Dichlorcrotonaldehyd nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} CH . CH_2Cl \\ \| \\ CCl . COH \end{array} + Zn(C_2H_5)_2 = \begin{array}{l} CH_2 \cdots CH \cdots CH_2Cl \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ CH_2 \cdots CCl \cdots CH_2 . OZn . C_2H_5, \end{array}$$

d. h. es entsteht ein zinkorganisches Tetramethylenderivat, welches mit verdünnter Schwefelsäure den gesättigten Alkohol

$$\begin{array}{l} CH_2 . CH . CH_2Cl \\ | \quad\quad | \\ CH_2 . CCl . CH_2OH \end{array} = C_6H_{10}Cl_2O$$

liefert. Die verschiedene Stellung der beiden Chloratome (im Tetramethylenkern resp. in der Seitenkette) ist, wie sich weiterhin zeigt, von Einfluss auf die Reaktionsfähigkeit. — Die Versuche wurden, wie folgt, angestellt. Zu 25 g mit dem gleichen Volumen Aether vermischtem Zinkäthyl wurden langsam (in 2 Stunden) unter Kühlung 28.5 $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd getröpfelt, wobei nur schwache Gasentwickelung (Aethylen) stattfand. Der Kolbeninhalt, eine dicke, schwach gelbliche Flüssigkeit, ist die zinkorganische Verbindung; sie wurde mit verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht, wobei Aethan entwich, darnach mit Aether extrahirt und der Auszug verdunstet. Es hinterblieb ein schwach und eigenthümlich riechendes Oel, welches der Hauptmenge nach bei 20 mm Druck von 116—118° siedete; die Analysen stimmten annähernd auf die Formel $C_6H_{10}Cl_2O$. Die Verbindung addirt weder Brom noch Chlorwasserstoff, ist also gesättigt, und für ihre Alkoholnatur spricht ausser der Entstehungsweise auch die Bildung des Acetats und des Chlorids: Das Acetat des Alkohols, $C_6H_9Cl_2O . C_2H_3O$, welches durch zehnstündiges Erhitzen gleicher Gewichtstheile Essigsäureanhydrid und Alkohol auf 110—120° sich bildet, ist ein bei 20 mm Druck zwischen 122—123° siedendes, fruchtartig riechendes Oel; es giebt beim Kochen mit Barytwasser die theoretisch geforderte Menge Essigsäure, doch werden dabei gleichzeitig beide Chloratome herausgenommen und es entsteht unter Anderem eine organische, kaum flüchtige Säure. Durch zehnstündige Digestion des Acetats (4.5 g) mit 11 g Silberacetat und circa 20 g Eisessig bei 110—120° wird nur die Hälfte des Chlors eliminirt und ein dickliches, fade riechendes Oel gebildet; Siedepunkt circa 140° bei 20 mm Druck. Wiederholte Reduction mit 60procentiger Essigsäure und Eisenfeile führt den Alkohol in Aethylalkohol (?), Butyl- und Crotonylalkohol (?) und hauptsächlich in den Alkohol $C_6H_{10}Cl . OH$ über, welcher bei 165—168° siedet, leicht beweglich und wasserhell ist, schwach alkoholisch riecht, schwerer als Wasser und darin schwer löslich ist: er addirt nicht Brom und wird durch Natriumamalgam nicht verändert. — Wird der Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$ mit Phosphorpentachlorid zusammengebracht, so erhält man das Chlorid,

$$C_6H_9Cl_3 = \begin{array}{l} CH_2 . CH . CH_2Cl \\ | \quad\quad | \\ CH_2 . CCl . CH_2Cl \end{array},$$

eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, welche bei 200 mm Druck

gegen 100° siedet; es giebt an kochendes Barytwasser 2 Chloratome ab unter Bildung einer Säure. Der Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$ wird beim Erwärmen mit Brom leicht angegriffen (Bildung von Monobromsubstitutionsprodukten?); die Prüfungen seines Verhaltens gegen Oxydationsmittel, gegen Jodwasserstoff und gegen Basen führten zu keinem klaren Resultate. Gabriel.

Ueber Palmitinsäure und Palmitine von R. H. Chittenden und Herbert E. Smith (*Amer. chem. journ.* 6, 217—233). Verfasser stellten reine Palmitinsäure aus Myrica cerifera dar, welche nach Moore zu $^1/_5$ aus Palmitin und zu $^4/_5$ aus Palmitinsäure neben wenig Laurin resp. Laurinsäure besteht. Die quantitative Bestimmung der Palmitinsäure führten Verfasser nicht, wie anderweitig vorgeschlagen, durch das Barium-, Blei- oder Calciumsalz aus, weil selbige von Wasser und von essigsäurehaltigem Alkohol zersetzt und von absolutem Alkohol, wie besondere Versuche zeigten, nicht unbeträchtlich gelöst werden; die Säure wurde vielmehr (nach dem Verseifen des Glycerids usw.) mit Salzsäure ausgeschieden, mit Wasser ausgewaschen, in Alkohol gelöst und nach Verjagung des letzteren gewogen. — Die ausschliessliche Bildung eines der 3 Palmitine aus Palmitinsäure und Glycerin (vergl. Berthelot, *Jahresb. f. Chem.* 6, 452—3) lässt sich selten erreichen; dagegen kann man die entstehende Mischung der 3 Palmitine mittelst Alkohols trennen: 100 Theile desselben lösen nämlich bei 21° 0.0053 bis 0.043 Theile Tripalmitin, bei 20° 0.2097, bei 27° 0.5040 g Dipalmitin und bei 21° 4.1351, bei 22.5° 5.3060 Theile Monopalmitin. Letzteres krystallisirt aus Aether in rhombischen Platten, aus Alkohol in kugeligen Krystallen, schmilzt bei 63° und erstarrt bei 63.25—62.75°. Dipalmitin schiesst aus Aether in warzigen Krystallen, aus Alkohol in gekrümmten Nadeln an, schmilzt bei 61° und erstarrt bei 57° (zwei Präparate zeigten jedoch Schmelzpunkt 49°, Erstarrungspunkt 47° und 48°). Tripalmitin bildet keine gut ausgebildeten Krystalle, schmilzt bei 61° (auch 63° und 64°) und erstarrt bei 45.5° (auch 45° und 47°); sein Schmelzpunkt wechselt mit der Schnelligkeit des Erhitzens, der vorangegangenen Abkühlung u. s. w. Gabriel.

Ueber die Löslichkeit in der Oxalsäurereihe von L. Henry (*Compt. rend.* 99, 1157—1160). Unter den Gliedern der Oxalsäurereihe von der Formel $(CH_2)n\ (COOH)_2$ sind diejenigen mit einer geraden Anzahl Kohlenstoffatomen (auch die Oxalsäure selber) schwer, diejenigen mit einer ungeraden Zahl leichtlöslich; in beiden Gruppen nimmt die Löslichkeit mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab. Die leichte Löslichkeit der Malonsäure $CH_2(COOH)_2$ findet sich bei allen ihren Mono- oder Bisubstitutionsprodukten wieder, welche durch Eintritt von

Alkyl in die Methylengruppe entstehen. Der leichtlöslichen Maleïnsäure kommt deshalb vielleicht die Formel $(CO_2H)_2C{=}CH_2$, der schwerlöslichen Fumarsäure dagegen die Formel $CO_2H.CH:CH:CO_2H$ zu.

Gabriel.

Ueber Ferrocyanwasserstoffsäure und ihre Derivate von A. Étard und G. Bemont (*Compt. rend.* **99**, 972—975). Verfasser schlagen für die Ferrocyanwasserstoffsäure eine Formel vor, in welcher die 6 Kohlenstoffatome ringförmig angeordnet sind:

$$Fe\left\{\begin{array}{l} N:C:C(NH).CNH \\ \quad\;\; \vdots \qquad\quad \vdots \\ N:C:C(NH).CNH \end{array}\right.$$

Sie zeigen, dass die nach Posselt durch Zusatz von Salzsäure zu concentrirter Ferrocyankaliumlösung und Fällung mit Aether erhaltene Ferrocyanwasserstoffsäure ätherhaltig ist, der Formel $Fe(CN)_6H_4$, $[(C_2H_5)_2O]_2$ entspricht und auch aus der wasserfreien Säure durch Behandlung mit Aether entsteht; sie zerfällt durch längeres Verweilen an der Luft in Aether und wasserfreie Säure. Letztere spaltet sich bei 44° nach der Gleichung: $2H_4Fe(CN_6) = 7CNH + [Fe(CN)_2]_2CNH$, d. h. in Blausäure und Hydroferropentacyanür, $Fe(CN)_5FeH$, eine chamoisfarbene, an der Luft sich bläuende, krystallinische Substanz. In analoger Weise entsteht aus Ammoniumferrocyanür bei 440° Ammoniumferropentacyanür, $Fe(CN)_5.Fe(NH_4)$, eine unlösliche Masse, welche durch weiteres Erhitzen nach der Gleichung $Fe(CN)_5.FeNH_4 = N_4 + CN.(NH_4) + FeC_2$ zerfällt; das Kohlenstoffeisen ist ein schwarzes Pulver. Den genannten Pentacyanürsalzen entsprechen die später zu besprechende Ferriferroverbindung, $[Fe(CN)_5]_2Fe_2$, Stüdeler's Salz, $Fe(CN)_5FeK$, und die Nitrosoferricyanüre, $Fe(CN)_5Fe(NO)$; in ihnen allen kann die um RCN verminderte Strukturformel der Ferrocyanate, d. h.

$$Fe\left\langle\begin{array}{ccc} N{=}C & \cdots & C(NR) \\ & \vdots & \\ N{=}C & \cdots & C(NR) \end{array}\right\rangle CNR$$

angenommen werden. (Vergl. auch das folgende Referat.) Gabriel.

Ueber Ferrocyanwasserstoffsäure und Nitroprusside von A. Étard und G. Bémont (*Compt. rend.* **99**, 1024—1026). Wird Ferrocyanwasserstoffsäure im luftleeren Raum mit Wasser gekocht, so zerfällt sie schnell in Blausäure und in citrongelbes, krystallinisches Dihydroferroferrocyanid, $Fe(CN)_6.FeH_2 + 2H_2O$, nach der Gleichung: $2Fe(CN)_6H_4 + 2H_2O = Fe(CN)_6FeH_2 + 2H_2O + 6HCN$, während beim Kochen unter Luftzutritt sich ein blauer, krystallinischer, dichter Niederschlag von der Zusammensetzung $[Fe(CN)_2H_2O]_n$ bildet. In ähnlicher Weise entsteht durch Kochen einer Mischung von Ferrocyanwasserstoffsäure mit Salmiaklösung unter Luftabschluss eine kry-

stallinische, schwefelfarbene Fällung von der Formel $Fe(CN)_6 Fe(NH_4)H + 3H_2O$; selbige geht durch den Luftsauerstoff in ein blaues Krystallpulver von der Zusammensetzung $[Fe(CN)_6]_2(NH_4)_2 Fe_2^{VI} + 6H_2O$ über, welches bei 440° unter Abgabe von Wasser und Cyanammonium die Ferriferroverbindung, $(Fe(CN)_5)_2 Fe_2$ (siehe vorige Mittheilung), liefert — Nitroprussidnatrium zerfällt im Vacuum auf 440° erhitzt nach der Gleichung $Fe(CN)_5 Na_2 NO + 2H_2O = Fe(CN)_4 Na_2 + NO + CN + 2H_2O$. Die 3 letzteren Spaltungsprodukte wirken unter Bildung schwarzer Körper auf einander ein, das erstere, Ferronatriumtetracyanür, ist eine chamoisfarbene, krystallinische, bei Dunkelrothgluth kaum veränderliche, bei heller Rothgluth etwas Cyan abgebende, wasserunlösliche Substanz. Gabriel.

Ueber Alkaliferrocyanüre und ihre Verbindungen mit Salmiak von A. Étard und G. Bémont (*Compt. rend.* 100, 108—110). Wird trockenes Kaliumferrocyanür bis zur Entstehung eines Breies erhitzt, so verwandelt es sich ohne Gasentwicklung theilweis in Cyankalium und Williamson's Ferrosokaliumsalz nach folgender Gleichung: $2K_4FeCy_6 = 6KCy + FeK_2 . FeCy_6$. Letzteres zerfällt bei Rothgluth wie folgt: $FeK_2 . FeCy_6 = Fe_2 + 2KCy + 2Cy_2$. Das ausgeschiedene Eisen ist krystallinisch. — Tropft man Kaliumferrocyanürlösung unter Luftabschluss langsam in siedende Salmiaklösung, so vollzieht sich folgende Reaktion: $2K_4FeCy_6 + 6NH_4Cl = 4FeK_2 . FeCy_6 + 6CN_2H_4 + 6KCl$. Behandelt man ein Gemisch gleicher Volumen von erbsengrossen Stücken Salmiak und gelbem Blutlaugensalz mit dem doppelten Volumen Wasser bei 25°, so scheidet sich ein sandiges Pulver aus, welches bei 35—40° aus Wasser umkrystallisirt derbe, gelbliche, glänzende Krystalle von der Formel $(NH_4)_3K . FeCy_6, 2NH_4Cl$ darstellt. Wird ein Gemisch gleicher Theile beider Salze auf dem Wasserbade bis zur Sättigung gelöst, so erhält man ein Pulver resp. Rhomben von der Formel $(NH_4)_2KH_2 . FeCy_6, 2NH_4Cl$. — Ammoniumferrocyanür giebt mit Salmiak das von Bunsen beschriebene Salz $(NH_4)_4FeCy_6 . 2NH_4Cl$; selbiges zerfällt in $FeCl_2$ und $6NH_4 . CN$. Gabriel.

Optische Aktivität der Cellulose. Bemerkungen zur Mittheilung Béchamp's (*Compt. rend.* 99, 1027); von Alb. Levallois, (*Compt. rend.* 99, 1122). Verfasser hält, Béchamp gegenüber, seine Angaben unter Hinweis auf seine früheren Mittheilungen (*Compt. rend.* 98, 44 und *diese Berichte* XVII, Ref. 206 und 427) aufrecht und führt nur an, dass 1 g Cellulose in 100 ccm Schweizer'scher Flüssigkeit etwa 20° Linksdrehung im 0.2 m langen Rohr des Halbschattensaccharimeters geben. Gabriel.

Ueber eine Methode zur Darstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen von E. Lippmann (*Monatsh. f. Chem.* 5, 559—566). 24 g gepulvertes Baryumhyperoxydhydrat werden mit Wasser verrührt, mit Soda und Wasser gewaschen und die bröckliche, weisse Masse nach dem Trocknen mit Aether ausgewaschen. Der Rückstand ist Benzoylhyperoxyd, $(C_7H_5O)_2, O_2$ (53—65 pCt. der theoretischen Ausbeute). Wird es mit Pentylen (Siedep. 35—40°) mehrere Stunden auf 100° erhitzt, so entsteht Benzoësäure und -Anhydrid und ein Oel, welches nach der Zersetzung der darin enthaltenen Benzoësäureäther ein Diamylenoxyd, $C_{10}H_{20}O$, vom Siedepunkt 198—203° ergiebt.

Gabriel.

Wirkung des Phosphorpentachlorids auf aromatische Aether von A. Colson (*Compt. rend.* 99, 975—977). Der Monoäthyläther des Tolylenalkohols, $CH_2OH.C_6H_4.CH_2OC_2H_5$, zersetzt sich mit Salzsäure schon unter 100° in Alkohol, Wasser und Tolylenchlorid; die umgekehrte Reaktion wurde früher (*diese Berichte* XVII, Ref. 609) beschrieben. Erhitzt man den Monoäthyläther mit dem $2^1/_2$fachen Gewicht Fünffachchlorphosphor und giesst die nach der Entwicklung von Chloräthyl, Salzsäure, Phosphortri- und oxychlorid verbleibende röthliche Flüssigkeit in Wasser, so bildet sich unter Erwärmung Terephtalaldehyd (25 pCt), der eine perlmutterglänzende, bei 113—114° schmelzende, in 80 Theilen siedenden Wassers lösliche, nach Flieder riechende Substanz darstellt, welche Zinn- und Silbersalze reducirt. Der Aldehyd entsteht gewiss aus der intermediär auftretenden Verbindung $C_6H_4(CHCl_2)_2$.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung des phenylsulfinsauren Natriums auf Methylenjodür von Arthur Michael und George M. Palmer (*Amer. chem. Journ.* 6, 253—257). Wird ein molekulares Gemisch der in der Ueberschrift genannten Substanzen unter Zusatz von Alkohol 4—5 Stunden im geschlossenen Rohr bei 120° digerirt, darauf der Alkohol verjagt und Wasser zugesetzt, so scheidet sich eine bald erstarrende, ölige Substanz ab, welche aus Alkohol in rhombischen, bei 64.5° schmelzenden Prismen anschiesst, sich nicht in Wasser, etwas in kaltem Alkohol, leicht in warmem Aether und kaltem Benzol löst und Jodmethylphenylsulfon, $JCH_2.SO_2.C_6H_5$, darstellt. Erhitzt man das Sulfon (2 Moleküle) oder Methylenjodür (1 Molekül) mit phenylsulfinsaurem Natrium (2 Moleküle) unter Alkoholzusatz auf 180°, so erhält man Methylphenylsulfon, $CH_3.SO_2.C_6H_5$, welches bei 88° schmilzt und sich sehr leicht in kaltem Benzol, Alkohol und Essigäther, nicht in kaltem Wasser löst; das nämliche Sulfon entsteht, wenn eine Mischung von Phenylsulfinsäure, Methyljodid und alkoholischem Natriumalkoholat, oder wenn Jodmethylphenylsulfon mit

alkoholischem Natriumäthylalkoholat oder -methylalkoholat auf 100°, oder mit Natriumphenolat auf 170° erhitzt wird. Gabriel.

Ueber die von den Xylolen sich ableitenden Alkohole von A. Colson (*Bull. Soc. chim.* 48, 6—8). Analog der Darstellung des Phtalylglycols aus dem Orthoxyloldibromid (*diese Berichte* XVII, 351) hat Verfasser aus dem bei 77° schmelzenden Dibromid des Metaxylols, das bei der Behandlung des Kohlenwasserstoffs mit Brom unter starker Kühlung entsteht, das entsprechende Glycol, $C_6H_4(CH_2OH)_2$, erhalten. Dasselbe schmilzt bei 46°, ist wie die Orthoverbindung in Aether, leichter in Wasser und Alkohol löslich und wird durch Bromwasserstoffsäure wieder in das Dibromid, durch Salzsäure in das bei 34° schmelzende Dichlorid übergeführt. Die Darstellung der monosubstituirten Verbindungen ist derjenigen der disubstituirten ganz analog. Das Orthobromxylol siedet bei 220°, das Metabromxylol bei 212° unter theilweiser Zersetzung. Durch Wasser werden die Bromide in die Alkohole verwandelt. Der Orthotoluylalkohol, $C_6H_4<^{CH_3}_{CH_2OH}$, schmilzt bei 34.2°, löst sich in heissem Wasser und Aether und liefert bei der Oxydation mit Permanganat die bei 102.5° schmelzende Orthotoluylsäure. Der Metatoluylalkohol bildet eine Flüssigkeit, die bei 12° das specifische Gewicht 1.028 hat; er ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem Wasser und Aether. Unter einem Druck von 758 mm sieden die beiden Alkohole bei 216—217.5°.

Ruhemann.

Ueber Aethylendiphenyldisulfon und Aethylendiparatolyldisulfon nach Untersuchungen von R. Otto und H. Damköhler, mitgetheilt von R. Otto (*Journ. pr. Chem.* 171—208 und 321—366). Zur Darstellung des Aethylendiphenyldisulfons, $C_2H_4(SO_2C_6H_5)_2$, digerirt man 100 Theile benzolsulfinsaures Natron (*diese Berichte* IX, 1584) mit 58 Theile Aethylenbromid und der zur Lösung hinreichenden Menge Spiritus so lange am Rückflusskühler, bis die Lösung von Krystallen dicht erfüllt ist. Die Krystalle fallen aus heissem Alkohol, in dem sie nicht gerade leicht löslich sind, beim Erkalten in langen farblosen Nadeln oder in Blättchen aus; sie sind fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig in heissem, leichter als in Alkohol in Benzol, am leichtesten in siedendem Eisessig löslich. Sie schmelzen bei 180°. Das Disulfon wird von nascirendem Wasserstoff in saurer Lösung nicht angegriffen; aber beim Erwärmen mit Natriumamalgam und Wasser in Aethylalkohol und Benzolsulfinsäure gespalten, welche letztere bei länger dauernder Reduction zu Phenylmercaptan wird. Die Benzolsulfinsäure schmilzt bei 83—84°; nicht wie *Ann. Chem.* 141, 365 angegeben, bei 68—69°. Wird unter Ausschluss des direkten Sonnenlichtes ein Chlorstrom durch das geschmolzene Disulfon geleitet,

so zerfällt dasselbe in Benzolsulfinchlorid, Aethylenchlorid, Sulfurylchlorid und gechlorte Benzole, unter welchen Monochlorbenzol und Dichlorbenzolhexachlorid nachgewiesen wurden. Im direkten Sonnenlichte wird unter der Einwirkung des Chlors aller Schwefel als Sulfurylchlorid abgespalten, während wieder gechlorte Benzole entstehen. Von Brom scheint das Disulfon nicht angegriffen zu werden. Phosphorpentachlorid lässt im offenen Gefäss und auch bei 180° im geschlossenen Rohr den grössten Theil des Disulfons unverändert. Unter den Produkten der Einwirkung war Benzolsulfosäure, Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel nachzuweisen. Wenn das Disulfon in Wasser suspendirt so lange unter Erwärmen mit Kalilauge versetzt wird, bis alles gelöst ist, und das Erwärmen noch kurze Zeit fortgesetzt wird, so lässt sich der alkoholischen Lösung durch Aether, Phenylsulfonäthylalkohol oder Oxyäthylphenylsulfon, $C_2H_4 . OH . SO_2 C_6 H_5$, extrahiren, ein farb- und geruchloser Syrup, wenig löslich in reinem Wasser, etwas reichlicher in alkalihaltigem, nicht ganz leicht in Aether; in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Benzol. Bei hoher Temperatur scheint sich ein Theil unzersetzt zu verflüchtigen. Aus der von dem Phenylsulfonalkohol befreiten alkalischen Lösung fällt durch Salzsäure Benzolsulfinsäure. Andere Körper konnten in dieser Lösung nicht nachgewiesen werden; auch spricht die nahezu der Theorie entsprechende Ausbeute für den glatten Zerfall des Disulfons in die beiden genannten Körper. Dass das Oxäthylphenylsulfon wirklich als ein monophenylsulfonirter Aethylalkohol angesprochen werden darf, geht daraus hervor, dass sich dieser Körper durch Erhitzen einer möglichst concentrirten wässrigen Lösung von benzolsulfinsaurem Natron mit der äquivalenten Menge Aethylenchlorhydrin im Rohr auf 120° synthetisch darstellen lässt. Der Wasserstoff des Hydroxyls lässt sich unter der Einwirkung der betreffenden Säurechloride leicht durch Acetyl und durch Benzoyl ersetzen. Die Acetylverbindung ist ein Syrup, die Benzoylverbindung krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, die bei 124—125° schmelzen. Beim Erwärmen des Alkohols mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäure bildet sich Phenylsulfonäthylätherschwefelsäure, $SO_2 . OH . O(C_2H_4 . SO_2 . C_6 H_5)$ und Diphenylsulfonäthyläther, $O(C_2H_4SO_2C_6H_5)_2$. Das Bariumsalz der ersteren krystallisirt in glänzenden, luftbeständigen Nadeln mit $3^1/_2$ Molekülen Wasser. Die wässrige Lösung des Baryumsalzes wird durch Alkohol voluminös gefällt; beim Kochen der neutralen wässrigen Lösung zerfällt das Salz in schwefelsauren Baryt und den Sulfonalkohol; beim Eindampfen zur Krystallisation ist daher erhöhte Temperatur zu vermeiden. Der Diphenylsulfonäthyläther ist auch in siedendem Wasser kaum löslich, wenig in Aether, reichlich in heissem Benzol und Weingeist und fällt beim Erkalten in Nadeln oder dicken, nach der Vertikalaxe verlängerten Prismen des

monosymmetrischen Systems. Er schmilzt bei 69—70°. Der Sulfonäther entsteht aus dem Alkohol auch unter der Einwirkung von Phosphortrichlorid und Phosphorsäureanhydrid; ferner als Nebenprodukt des Alkohols bei der Einwirkung von Kali auf das Aethylendiphenylsulfon; endlich durch Erhitzen von Phenylsulfonäthylchlorid mit Benzol und trocknem Silberoxyd im zugeschmolzenen Rohr. Letzteres Chlorid, aus dem Alkohol und Fünffachchlorphosphor hergestellt, oder durch 6 stündiges Erhitzen des Alkohols mit 40 pCt. Salzsäure auf 150°, krystallisirt aus Benzol in glänzenden sechsseitigen Tafeln, Schmp. 55—56°. In kaltem Alkohol ist es kaum löslich, wenig in siedendem Wasser. Beim Erhitzen mit Alkohol und Silberoxyd wird der Sulfonalkohol regenerirt; mit benzolsulfinsaurem Natron resultirt das Aethylendiphenyldisulfon; mit *p*-toluolsulfinsaurem Natron Aethylenphenyl-*p*-tolyldisulfon, glänzende, bei 162° schmelzende Nadeln, unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, reichlich löslich in heissem Alkohol. Durch Zink und Salzsäure wird das Chlorid ebensowenig wie der Phenylsulfonäthylalkohol und das Aethylendiphenyldisulfon verändert; durch Natriumamalgam werden alle drei unter Bildung von Aethylalkohol, Benzolsulfinsäure und Phenylmercaptan zersetzt.

Ein dem oben beschriebenen Diphenylsulfonäthyläther wahrscheinlich polymerer Körper entsteht in geringer Menge, wenn das Diphenylsulfon mit der gleichen Menge Wasser und dem anderthalbfachen an Aetzkali im Dampfbad erwärmt wird. Aus der verdünnten, von Harz abfiltrirten Lösung durch Aether extrahirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt erscheint er in glänzenden Blättchen oder Tafeln, Schmp. 88°, unlöslich in kaltem Wasser, reichlich löslich in heissem, noch reichlicher in heissem Alkohol, weniger in Aether. Er ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Gegen Ammoniak ist er indifferent; gegen eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung verhält er sich ähnlich wie ein Aldehyd (vergl. *diese Berichte* XIV, 1848), indem ein in die Lösung geworfener Krystall sich sofort mit einer rothen Zone umgiebt und, nachdem er gelöst ist, der Flüssigkeit eine schwach rothe Farbe verleiht. — Mit concentrirtem wässrigem Ammoniak unter dem Druck von einigen Zoll Quecksilber auf dem Wasserbad erhitzt zerfällt das Diphenyldisulfon fast glatt in benzolsulfinsaures Ammon und Diphenylsulfonäthylamin $(C_2H_4 . SO_2 C_6H_5)_2 . NH$, welches sich zum Theil als bald krystallinisch erstarrendes Oel abscheidet, zum Theil der ammoniakalischen Lösung durch Aether entzogen wird. Es krystallisirt aus Benzol in Nadeln, aus Alkohol in Tafeln, ist in kaltem Wasser kaum löslich, schmilzt bei 77—78°, bläut kaum noch rothes Lacmuspapier, bildet mit Salzsäure und Salpetersäure in Wasser schwer lösliche krystallisirte Salze, mit Platin und Goldchlorid Doppelsalze. Die Imidbase entsteht auch beim Erhitzen des Chlorids, des

Aethers und des entsprechenden Alkohols mit Ammoniak und zwar vermuthlich neben einer Amidbase. Aus dem Chlorid und Anilin lässt sich ein krystallisirtes, bei 82—83° schmelzendes Anilid darstellen. In Weingeistlösung mit Jodmethyl auf 115° erhitzt, geht die Imidbase in das Methylderivat über, ein Oel, das sich mit Salzsäure zu einem in Nadeln oder Tafeln krystallisirenden Salz vereinigt. Eine Ammoniumbase entsteht bei der Reaction nicht. — Beim Erhitzen des Diphenylsulfons mit Aethylaminlösung im Rohr bildet sich neben benzolsulfinsaurem Aethylamin das durch Aether extrahirbare Phenylsulfonäthyl-äthylamin, $C_2H_4SO_2C_6H_5.NH.C_2H_5$, dessen salzsaures Salz sehr leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol löslich ist. — Mit Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung setzt sich das Disulfon wahrscheinlich unter Bildung der dem Phenylsulfonalkohol entsprechenden Schwefelverbindung um. Aus dem Chlorid und Kaliumsulfhydrat entsteht der dem Phenylsulfonäthyloxyd entsprechende Thioäther, aus heissem Weingeist in Nadeln ausfallend, Schmp. 124°.

Cyankali und Diphenylsulfon setzen sich um unter Bildung von benzolsulfinsaurem Kali und Aethylencyanid, einem Oel, welches leicht mit Wasser in Bernsteinsäure und Ammoniak zerfällt. — Kaliumpermanganat in verd. wässriger Lösung oxydirt das Disulfon leicht zu Benzolsulfinsäure, Oxalsäure, Kohlensäure und Schwefelsäure, während ein Theil unangegriffen bleibt. — Von Sulfurylchlorid wird das Disulfon je nach den Mengenverhältnissen und den sonstigen Versuchsbedingungen in ein Gemenge der Monosulfosäure des Sulfons mit mehr oder weniger von höheren Sulfosäuren verwandelt. — Der schon mehrfach genannte Phenylsulfonäthylalkohol wird durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu Phenylsulfonessigsäure, $SO_2.C_6H_5.CH_2.CO_2H$, oxydirt; identisch mit der Phenylsulfonacetsäure von Claesson (*diese Berichte* IV, 712 und VIII, 120) und von Gabriel (*diese Berichte* XIV, 833). Von Salzen wurden das Silber-, Baryum- und Kupfersalz dargestellt. Ersteres krystallisirt ohne Wasser, die beiden andern mit je zwei Molekülen Das Kupfersalz lässt sich in grossen, prachtvoll smaragdgrünen, luftbeständigen Krystallen des monoklinen Systems erhalten. Der Aethylester, aus der alkoholischen Lösung der Säure mittelst Salzsäure und aus benzolsulfinsaurem Natron und Chloressigäther dargestellt, krystallisirt aus Weingeist in Nadeln oder Säulen, Schmp. 41—42°. Durch gelindes Erwärmen mit wässrigem Ammoniak wird der Ester in das Amid verwandelt, welches aus heissem Wasser in bei 53° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Beim Erwärmen der Lösung des Amids mit Quecksilberoxyd entsteht die Quecksilberverbindung in undeutlichen, weissen, schweren Krystallen. Wässrige Kalilauge in der Wärme spaltet die Phenylsulfonessigsäure leicht in Kohlensäure und Phenylmethylsulfon, Natronlauge weit weniger leicht. Zink und Schwefelsäure lassen die Säure unverändert,

Natriumamalgam reducirt sie zu Essigsäure und Benzolsulfinsäure, resp. Benzolsulfinhydrat.

Aethylendiparatolylsulfon wird analog der Phenylverbindung dargestellt; nur verläuft die Reaction hier langsamer. Es krystallisirt in Nadeln, die bei 200—201° schmelzen; es löst sich in denselben Lösungsmitteln, wie das Phenylsulfon, nur etwas schwieriger. Gegen Reduktionsmittel verhält es sich wie jenes. Der unter der Einwirkung von Kalilauge aus dem Sulfon oder synthetisch aus Glycolchlorhydrin und *p*-toluolsulfinsaurem Natron dargestellte Paratolylsulfonäthylalkohol krystallisirt aus Weingeist in langen, weissen, bitter schmeckenden Nadeln. Phosphorpentachlorid verwandelt ihn in Paratolylsulfonäthylchlorid, Schmp. 79°; concentrirte Jodwasserstoffsäure bei 160° in das Jodid, Schmp. 100°; Benzoylchlorid in die bei 175° schmelzende Benzoylverbindung. Das Chlorid wird durch alkoholische Kaliumsulfhydratlösung in Diparatolylsulfonäthylsulfid, $(C_2H_4 . SO_2 . C_7H_7)_2S$, Schmelzpunkt gegen 160°, verwandelt; nicht, wie das Phenylsulfon, in den entsprechenden Thioalkohol. Ein Polymeres der dem Thioäther entsprechenden Sauerstoffverbindung bildet sich in geringer Menge aus dem Alkohol und conc. Kalilauge. Der Sauerstoffäther selbst liess sich aus dem Chlorid und Silberoxyd nicht darstellen. Das unter der Einwirkung von wässrigem Ammoniak aus dem Sulfon dargestellte Diparatolylsulfonäthylamin, $(C_2H_4 . SO_2 . C_7H_7)_2NH$, ist eine klare, gelbliche dem Terpentin ähnliche Masse; das salzsaure Salz krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in Nadeln, das Goldsalz aus heissem Weingeist in zu Büscheln geordneten Nadeln, die sich nach einigen Stunden in ein schweres sandiges Krystallpulver verwandeln, welches unter der Loupe als gut ausgebildete Rhomboëder erscheint. Das toluolsulfinsaure Salz der Imidbase krystallisirt beim Eindampfen der von der Base abgegossenen Lösung und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 167°. — Mit dem halben Gewicht Cyankalium in Weingeistlösung 30 Stunden im Dampfbad erhitzt, zerfällt das Sulfon in toluolsulfinsaures Kali und Aethylencyanid, das sich bald mit Wasser in Ammoniak und Bernsteinsäure umsetzt. — Die in *diesen Berichten* XIII, 1272 gemachte Mittheilung, dass aus Aethylidenchlorid und *p*-toluolsulfinsaurem Natron die entsprechende Aethylidenverbindung entstehe, wird dahin berichtigt, dass das vermeintliche Aethylidenchlorid Aethylenchlorid war, die beschriebene Verbindung mithin das oben eingehend besprochene Aethylendiparatolylsulfon. Schotten.

Ueber die Constitution der Camphoronsäure von J. Bredt (*Ann.* **226**, 249—261). Die Camphoronsäure ist wahrscheinlich entgegen Kissling (Inaug.-Diss. Tübingen 1878) und Neugebauer (Inaug.-Diss. Würzburg 1883) nicht als Lactonsäure aufzufassen. Ihr lufttrockenes Baryumsalz $C_9H_{11}O_6Ba_3$ ist wasserfrei (vergl. da-

gegen Kachler, *Ann.* 159, 292 und 162, 262); das Calciumsalz $C_9H_{11}O_6ca_3+6H_2O$ ist bei 200° wasserfrei, (auf $C_9H_{11}O_6ca_3$, nicht auf $C_9H_9O_5ca_3$ stimmen auch K.'s Analysen). Das flockige Silbersalz, $C_9H_{11}O_6Ag_3+H_2O$, wird aus der siedenden Lösung des Kalksalzes durch wenig überschüssiges Silbernitrat erhalten, giebt bei 100° das Krystallwasser ab und verwandelt sich alsdann durch 12stündige Digestion mit überschüssigem Jodäthyl bei 100° in den Triäthyläther der Camphoronsäure, $C_{15}H_{26}O_6$, eine fast geruchlose, bei 301° siedende Flüssigkeit. Den sauren Aether der Camphoronsäure erhält man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure; der resultirende Diäthyläther, eine syrupdicke Flüssigkeit, zerfällt durch Destillation in Alkohol und den Monoäthyläther der Anhydrocamphoronsäure, $C_{11}H_{16}O_5$. — Die Camphoronsäure scheint demnach eine Tricarbonsäure, und da sie bei der Kalischmelze Isobuttersäure liefert (Kissling), eine Isopropyltricarballylsäure zu sein. Gabriel.

Anthracen aus Wassergas-Theer von Arthur H. Elliot (*Amer. chem. journ.* 6, 248—252). In der bei 210—230° siedenden Fraction des Wassergas-Theers (Produkt der destructiven Destillation von leichtem Petroleumnaphta) wurden 5.8 pCt., in dem noch höher siedenden Antheil 2.08 pCt. Anthracen gefunden; auf ursprünglichen Theer bezogen betrug die Gesammtausbeute 2.90, in einem anderen Falle 2.63 pCt. Gabriel.

Ueber das Verhalten des Formaldehyds mit Anilin von Leonardo Pratesi (*Gazz. chim.* 351—356). Vor einiger Zeit hat B. Tollens (*diese Berichte* XVII, 653) über den gleichen Gegenstand Mittheilung gemacht. Der Verfasser legt, um sich das Recht der Fortsetzung seiner Arbeit zu wahren, in einem an Prof. Paternò gerichteten Brief die folgenden Resultate nieder. Mischt man sehr verdünnte wässerige Lösungen von Oxymethylen (Paraformaldehyd, siehe *diese Berichte* XVII, Ref. 566) mit wässeriger Anilinlösung, so erhält man je nach den Mengenverhältnissen, Concentration usw. der angewandten Substanzen eine in Tafeln und eine in Prismen krystallisirende Substanz in wechselnden Verhältnissen; von letzterer um so mehr, je geringer die angewandte Menge Anilin ist. Ausserdem bildet sich eine dritte basische in Alkohol wenig lösliche Substanz. Die erstere schmilzt bei 48—49°, löst sich leicht in Alkohol auf, verwandelt sich hierbei aber in ein nicht mehr krystallisirendes Oel und in bei 140° schmelzende Krystalle. Die Analysen führen zur Formel $C_{13}H_{14}N_2$ und einem Platinsalz $C_{13}H_{14}N_2 . 2HCl . PtCl_4$. Verfasser spricht die Substanz an als Methylendiphenyldiamin,

$$CH_2\left\{\begin{matrix} NH . C_6H_5 \\ NH . C_6H_5 \end{matrix}\right. ,$$

homolog mit dem Aethylendiphenyldiamin Hofmanns. Die zweite Substanz identisch mit dem von Tollens beschriebenen Anhydroformaldehydanilin der Zusammensetzung C_7H_7N schmilzt vollständig bei 140—141° und ist Dimethylendiphenyldiamin,

$$CH_2\left\{\begin{matrix} N \cdot C_6H_5 \\ N \cdot C_6H_5 \end{matrix}\right\}CH_2,$$

homolog mit dem Diaethylendiamin Hofmanns. Sie bildet sich, wie schon angeführt, leicht aus dem Methylendiphenyldiamin:

$$2\,C_{13}H_{14}N_2 = C_{14}H_{14}N_2 + 2\,C_6H_7N.$$

Der dritten erwähnten Substanz endlich kommt nach der Analyse die Formel C_7H_7N zu; sie ist also isomer oder polymer dem Dimethylendiphenyldiamin. Donnstedt.

Ueber die Umwandlung organischer Isocyanate in Senföle von Arthur Michael und George M. Palmer (*Amer. chem. journ.* 6, 257—260). Ein Gemisch gleicher Gewichtstheile von Phenylisocyanat und feingepulvertem Phosphorpentasulfid wurden am Rückflusskühler mehrere Stunden im Oelbad auf 160° erhitzt, darnach destillirt und das Destillat 2mal fractionirt, wobei sich die Fraction 222—223° als Phenylsenföl erwies. Die nämliche Verbindung konnte neben etwas Aethylmerkaptan durch Destillation einer innigen Mischung von Phenylurethan (10 g) mit Phosphorpentasulfid (14 g) gewonnen werden. Auf analoge Weise wird Aethylisocyanat in Aethylsenfoel verwandelt. Den Schmelzpunkt des Sulfocarbanilids (aus Phenylsenfoel und Anilin) geben Verfasser zu 153° an. Gabriel.

Ueber Thallinpräparate von G. Vulpius (*Arch. d. Pharm.* 222, 840). Als neues Antipyreticum hat Skraup das Thallintetrahydroparachinanisol, $C_9H_6 \cdot H_4N(OCH_3)$, eingeführt, und die badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen besitzt ein Patent für die Darstellung dieser Verbindung. Sie entsteht durch Hydrirung des Parachinanisols, welches man beim Erhitzen von Paraamidoanisol mit Paranitroanisol, Glycerin und Schwefelsäure auf 140—150° als ölige, mit Salzsäure in Wasser leicht lösliche Salze bildende, Flüssigkeit erhält. Besonders sind es die schwefelsauren und weinsauren Salze, welche sich als kräftig fiebervertreibende Mittel bewährt haben. Beide kommen als weisse Krystallmehle in den Handel. Erstere zeigen einen aromatischen an Anisol erinnernden, letztere einen ausgesprochen cumarinähnlichen Geruch. Concentrirte Lösungen beider Salze haben einen bitteren scharf salzigen, verdünnte einen angenehm aromatischen Geschmack. Beim Erhitzen über 100° schmelzen die Thallinsalze unter leichter Bräunung und geben bei höheren Temperaturen eine sich stark aufblähende Kohle. Das Sulfat löst sich reichlich in kochendem, schwieriger (1 : 5) in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung

bräunt sich am Licht. Aehnlich verhält sich die alkoholische Lösung. (Löslichkeit etwa 1 : 100.) Von Aether wird das Sulfat kaum, von Chloroform nur wenig aufgenommen. Das Tartrat ist in den genannten Lösungsmitteln schwieriger löslich. In Wasser von 15° etwa 1 : 10. Die schärfste Probe auf Thallinsalze liefert das Verhalten gegen Eisenchlorid. Noch in sehr verdünnter Lösung (1 : 100000) geben sie mit diesem Reagens eine deutliche Grünfärbung. Auch viele andere Oxydationsmittel rufen bei vorsichtigem Zusatz diese Färbung hervor. Tannin, Quecksilberchlorid, Zinnchlorür, verdünnte Salpetersäure, Salzsäure verändern die Thallinlösung nicht. Dämpfe von rauchender Salpetersäure färben das trockene Thallinsulfat zuerst karmoisinroth, dann braun. Aetzalkalien und Ammoniak bewirken in mässig concentrirten Lösungen von Thallinsalzen eine weisse Trübung, welche auf Wasserzusatz, leichter durch Schütteln mit Weingeist, Aether, Benzin verschwindet. Beim Verdunsten der Benzinlösung bleibt reines Thallin in nach Cumarin duftenden, bald krystallinisch erstarrenden Tropfen zurück.

Will.

Neue Untersuchungen über Dondaké und Dondakin von E. Heckel und F. Schlagdenhauffen (*Compt. rend.* 100, 69—71). Das früher (*Compt. rend.* Juli 1884) von Rochefontaine, Féris und Marcus beschriebene, in Rhomboedern krystallisirende Dondakin, soll das wirksame Alkaloïd der Dondaké-Rinde sein. Letztere stammt vom Sarcocephalus esculentus, Afzélius (Cephalina esculenta, Schum. et Thom., C. scandens, D. C. Nauclea latifolia, Smith; N. sambucina, T. Winterbottom). Verfasser haben Rinden von Sierra Leone und von Boké (Rio Nunez) untersucht, konnten aber weder nach der angegebenen Methode (l. s. c.), noch durch Extraction mit Petroläther, Alkohol, Wasser und Chloroform etwas Krystallinisches isoliren, noch zeigte die gewonnene Substanz basische Eigenschaften. Der bittere Geschmack und die Eigenschaften der Rinde sind vielmehr durch zwei stickstoffhaltige, harzartige, in Wasser und Alkohol verschieden lösliche Farbstoffe ($C_{28}H_{19}NO_{13}$ und $C_{19}H_{16}NO_9$) bedingt; ausserdem findet sich darin ein geschmackloses, in Kali, nicht in Wasser lösliches Princip neben Glucose und Spuren von Tannin.

Gabriel.

Beitrag zur Kenntniss des Brucins von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 99, 1077—1079). Aus dem durch Destillation von Cinchonin oder Brucin mit Kaliumhydrat entstehenden Produkt erhält man nach wiederholter Fractionirung Tetrahydrochinolin, $C_9H_{11}N$, als stark lichtbrechendes Oel, welches nach Chinolin und Indol riecht, kaum wasserlöslich ist, aber leicht von Alkohol, Aether und Säuren gelöst wird und bei 0° etwa die Dichte 1.1 und den Siedepunkt 215° aufweist (Dampfdichte). Das Chlorhydrat bildet glänzende, farblose,

hygroskopische Nadeln. Das Platinsalz, $(C_9H_{11}N . HCl)_2PtCl_4$, ist ein orangerothes Krystallpulver. Die Base (selbst oder ihre salzsaure Lösung) reducirt Gold-, Ferri- und Stannichlorid. Im Molekül sowohl des Cinchonins wie des Brucins ist also ein Tetrahydrochinolin enthalten.

Gabriel.

Ueber die von Lepidin sich ableitenden Farbstoffe von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim.* 3, 337—362). Verfasser theilen die Ergebnisse der Analysen der von ihnen bereits früher beschriebenen Farbstoffe mit und schliessen daran die Resultate ihrer Untersuchung über den zuerst von Spalteholz erhaltenen Farbstoff und über die bislang unter dem Namen Cyanin bekannte Substanz.

Das aus dem Dimethylcyaninjodid (vergl. *diese Berichte* 17, 48) durch Behandeln mit Chlorsilber entstehende Chlorid, $C_{21}H_{19}N_2Cl + 5H_2O$, schmilzt bei etwa 300°, löst sich leicht in Alkohol, wird von Wasser reichlicher aufgenommen als das Jodid und ist in Aether unlöslich. Das lufttrockene Platindoppelsalz enthält $^1/_2$ Molekül Krystallwasser. — Das in analoger Weise wie das Diäthylcyaninjodid aus dem Diäthylchinolinbromid und Aethyllepidinbromid sich bildende Diäthylcyaninbromid (vergl. *diese Berichte* 16, 1501) stellt aus Alkohol umkrystallisirt verfilzte Nadeln dar. Die alkoholische Lösung zeigt ein reines Blau, das jedoch im Lichte und in kohlensäurehaltiger Luft unbeständig ist. — Durch Einwirkung von Kalilauge auf eine wässrige Lösung der Jodide des Methyl-*p*-toluchinolins und des Methylchinolins entsteht ein in Alkohol mit rother Farbe sich lösendes Harz, aus dem jedoch kein krystallisirtes Produkt erhalten werden konnte. Behandelt man aber ein Gemenge von 2 Theilen Methyl-*p*-toluchinolinjodid mit 1 Theil Methyllepidinjodid in wässriger Lösung mit einer der Hälfte des in beiden Salzen vorhandenen Jods entsprechenden Menge Kaliumhydroxyd, so bildet sich ein aus Alkohol in blauvioletten Nadeln krystallisirender Körper, Dimethylmethylocyaninjodid, von der Formel $C_{22}H_{21}N_2J + H_2O$, der bei 100—110° sein Krystallwasser verliert und eine grüne, ins Gelbe spielende Farbe annimmt. Er schmilzt bei 275—277°, löst sich wenig in Wasser, dagegen in Alkohol mit blauer Farbe.

Die nähere Untersuchung des zuerst von Spalteholz (*diese Berichte* 14, 2812) beschriebenen Farbstoffes ergab, dass demselben nicht die Formel $C_{23}H_{25}N_2J$, sondern $C_{23}H_{23}N_2J$ zukommt, welche auch der Bildungsweise der anderen Cyanine entspricht. Er entsteht im Sinne der Gleichung: $C_9H_7N, C_2H_5J + C_{10}H_9N, C_2H_5J = C_{23}H_{23}N_2J + 2H + HJ$. Verfasser stellten diese dem Diäthylcyaninjodid isomere Substanz dar, indem sie 1 Theil Chinaldinäthyljodid, dessen Schmelzpunkt sie bei 233—234° fanden (Spalteholz giebt ihn bei 226° an), mit 1.9 Theilen Chinolinäthyljodid in 25 Theilen Alkohol gelöst auf

dem Wasserbade am aufsteigenden Kühler erhitzten und allmählich die dem vorhandenen Jod entsprechende Menge Kaliumhydroxyd hinzusetzten. Die nach dem Abdestilliren eines Theiles des Alkohols sich abscheidenden Krystalle wurden aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 19 pCt. der angewandten Jodide, während Spalteholz nur 8 pCt. erhielt. Der lufttrockene Farbstoff enthält wahrscheinlich $1^1/_2$ Mol. Wasser und $^1/_5$ Mol. Alkohol. Ueber Schwefelsäure getrocknet haftet ihm noch $^1/_2$ Mol. Wasser an, das erst bei 120—130° entweicht. Bei der Behandlung von Aethylchinaldinjodid für sich in alkoholischer Lösung mit Kalilauge entsteht der Ansicht von Spalteholz zuwider ein krystallisirter Körper, der sich in Alkohol mit rother Farbe auflöst.

Diamylcyaninjodid. Der bisher unter dem Namen Cyanin bekannte Farbstoff, von welchem man 2 Repräsentanten unterschied, deren einer von der Formel $C_{28} H_{35} N_2 J$ als Abkömmling des Chinolins, während der andere, $C_{30} H_{39} N_2 J$, als Derivat des Lepidins betrachtet wurde, haben Verfasser einem genauen Studium unterworfen, aus dem hervorgeht, dass diese beiden Körper als Gemenge aufzufassen sind und dass die Zusammensetzung dieses Cyanins ausgedrückt ist durch die Formel $C_{29} H_{35} N_2 J$, dass es sich also bildet nach der Gleichung: $C_9 H_7 N, C_5 H_{11} J + C_{10} H_9 N, C_5 H_{11} J = C_{29} H_{35} N_2 J + H_2 + HJ$. Diese Substanz wurde dargestellt, indem man 1 Theil Amylchinolinjodid und 2 Theile Amyllepidinjodid, — die beste Ausbeute an Jodiden erhält man durch Digestion von Amyljodid mit den betreffenden Basen in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade — deren Schmelzpunkte bei 184—185° bezw. 158—160° liegen, in 20 Theilen Alkohol gelöst, erhitzte und die nöthige Menge Kaliumhydroxyd hinzusetzte. Dem nach dem Abdestilliren des Weingeistes restirenden Harz wird der Farbstoff entweder durch Aceton entzogen, oder man behandelt dasselbe mit Benzol, in welchem das Cyanin fast unlöslich ist, und krystallisirt den Rückstand aus Aceton, oder aber man fällt die alkoholische Lösung mit Aether. Schliesslich kann man den Farbstoff aus der weingeistigen Lösung durch Zusatz von in Alkohol gelöstem Jod in Form des in Spiritus fast unlöslichen Perjodids, $C_{29} H_{35} N_2 J + J_2$, abscheiden, aus welchem man durch Alkali das Cyanin gewinnt. Nach dieser Methode erhält man eine geringe Ausbeute an Farbstoff, im allgemeinen beträgt sie 50 pCt. des angewendeten Amyllepidinjodids. Das Diamylcyaninjodid krystallisirt in langen Nadeln, welche, an der Luft getrocknet, $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten, die über Schwefelsäure entweichen. Das so getrocknete Salz ist sehr hygroskopisch, setzt man es aber mehrere Stunden einer Temperatur von 100—110° aus, so verliert es diese Eigenschaft. Erhitzt man es auf 110—130°, so wird der bei 100° geschmolzene Farbstoff fest, ohne sein Gewicht

weiter zu verändern. Das bereits erwähnte Perjodid des Diamylcyanins, $C_{19}H_{35}N_2J + J_2$, schmilzt bei 187—189°, ist wenig löslich in Alkohol, sehr löslich in Aceton und zwar mit blauvioletter Farbe. Bei der Darstellung dieses Produkts bildet sich ausserdem ein in rothen Nadeln krystallisirender Körper, aus dem sich das Diamylcyaninjodid nicht wieder gewinnen lässt. — Es sei schliesslich erwähnt, dass bei der Einwirkung von Alkali auf Amyllepidinjodid eine in Weingeist mit rother Farbe sich lösende, aber nicht krystallisirende Substanz entsteht. Ruhemann.

Ueber Resorcinfarbstoffe von P. Weselsky und R. Benedikt (*Monatsh. für Chem.* 5, 605—614). Verfasser sind bei Untersuchung von Weselsky's Diazoresorcin und Diazoresorufin zu Resultaten gelangt, welche von denjenigen Brunner's und Krämer's (*diese Berichte* XVII, 1847, 1867, 1875, daselbst sind die Bezeichnungen in Azoresorcin und Azoresorufin umgeändert) in den meisten Punkten abweichen. Das Diazoresorcin kann vortheilhaft (40—60 pCt. Ausbeute) mit rother rauchender, statt mit grüner, Salpetrigsäuredämpfe enthaltender Salpetersäure bereitet werden; es geht nicht durch Wasserverlust in Diazoresorufin über, sondern durch Reduktion z. B. mit Zinkstaub, Natriumbisulfit, Traubenzucker, Eisenvitriol und Ammoniak, und sehr vortheilhaft mit saurer Eisenchlorürlösung, wodurch Hydrodiazoresorufin entsteht, welches sich durch das Eisenoxyd in Diazoresorufin verwandelt. Durch Zinn und Salzsäure entstehen aus dem Azoresorufin keine einfacheren Spaltungsprodukte. Aus Diazoresorufin, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bereitetes Acetyldiazoresorufin krystallisirt in orangefarbenen, glänzenden Schuppen, ist krystallisirbar aus Alkohol, Eisessig und Benzol (vergl. dagegen Brunner und Krämer), unzersetzt schmelz- und sublimirbar, enthält Kohlenstoff 65.29—65.45, Wasserstoff 3.74—3.88, Stickstoff 5.79—6.62 pCt.), stimmt also weder auf die neue, noch auf die alte Formel. Der Diazoresorufindimethyläther löst sich nach Krämer (l. c.) in Kalilauge, was unwahrscheinlich ist, da der Diäthyläther nach den Verfassern (*diese Berichte* XIV, 530) alkaliunlöslich ist. — Fluorescirendes Resorcinblau, ein Bromderivat des Diazoresorufins entsteht, wenn man letzteres in Kaliumcarbonat löst, Brom hinzufügt und den Farbstoff mit Säure ausfällt; er wird in das Natrium- oder Ammoniumsalz verwandelt, färbt blau mit rother Fluorescenz, krystallisirt aus Toluol in braunen, wasserunlöslichen Nadeln und enthält Br_2 auf C_6. (Kohlenstoff 28.91—28.50, Wasserstoff 0.87—1.14, Brom 59.28 pCt.). Nicht fluorescirendes Blau wird erhalten, wenn man eine verdünnte Lösung von Diazoresorcin (1 Molekül) in Aetzkali (9 Moleküle) mit Bromwasser (12 Moleküle) versetzt und die dunkel-

purpurne Fällung auswäscht; sie schiesst aus Alkohol in grünen Nadeln an (Kohlenstoff = 52.88—52.18, Kalium = 6.15—6.73, Stickstoff = 2.83 pCt.); durch warme Schwefelsäure und Reduktionsmittel geht die Substanz in das fluorescirende Blau über. Gabriel.

Physiologische Chemie.

Ueber die Bildung der Ptomaïne bei Cholera von A. Villiers (*Compt. rend.* 100, 91—93). Verfasser isolirte aus Leichen von Cholerakranken nach Stas' Methode ein flüssiges, beissend schmeckendes, nach Weissdorn riechendes Alkaloid, welches sich hauptsächlich im Darm, spurenweis in den Nieren, aber nicht in Herz und Leber vorfand. Er beschreibt das Verhalten der Base gegen Reagentien und ihre physiologische Wirkung, welche hauptsächlich in heftigem, nervösem Zittern und in periodischer Schwankung der Zahl der Herzschläge besteht. Gabriel.

Ueber die Bestandtheile und Wirkungen des Mutterkorns von R. Kobert (*Pharm. Centralh.* 52, 607—612). Verfasser hat das Mutterkorn einer näheren Untersuchung unterworfen, er unterscheidet darin drei wirksame organische Körper, von denen zwei, die Ergotinsäure und Sphacelinsäure, saure Eigenschaften besitzen, während die dritte, das Cornutin, basischer Natur ist. Die Ergotinsäure ist in dem zuerst von J. Bonjean aus dem Mutterkorn hergestellten und Ergotin genannten Präparate vorhanden, welches später von Wernich auf dem Wege der Diffusion des wässerigen Extraktes verbessert wurde. Die bereits von diesem in dem Diffusate erkannte Säure wurde dann von Dragendorff, namentlich aber von Porwyssotzki weiter untersucht und als Sclerotinsäure beschrieben. Dieselbe ist indess unreine Ergotinsäure, zu deren Abscheidung aus dem Mutterkorn Verfasser ein Verfahren anwendet, das auf der Fällbarkeit derselben durch ammoniakalischen Bleiessig beruht. Sie ist hygroskopisch und giebt mit Kalk- und Barythydrat Niederschläge, die sich in Wasser lösen, ausserdem giebt sie mit Phosphorwolframsäure eine voluminöse Fällung. Sie ist stickstoffhaltig und trägt den Charakter eines Glycosids: durch starke Säuren wird sie in Zucker und eine physiologisch unwirksame Base gespalten. Die wesentliche physiologische Wirkung der Ergotinsäure besteht in einer Lähmung des

Rückenmarkes; sie setzt ferner die Frequenz der Athemzüge herab und scheint auch narkotisch zu wirken. Auf die Bewegungen des schwangeren und nicht schwangeren Uterus von Thieren ist sie ganz ohne Einfluss.

Die Darstellung der Sphacelinsäure aus dem Mutterkorn beruht auf der Unlöslichkeit der freien Säure in Wasser und ihrer Löslichkeit in Alkohol. Sie ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, schwer löslich in Aether und Chloroform, im unreinen Zustande bildet sie ein Harz und geht beim Aufbewahren in eine unwirksame harzige Modifikation über. Mit Vortheil lässt sie sich nur im Herbste nach der Ernte darstellen. Ihre wichtigste Wirkung besteht darin, dass sie Brand (Gangrän) erzeugt. Ausserdem hält Verfasser es für sehr wahrscheinlich, dass die Wirkung der Verstärkung der Uterusbewegung durch das Mutterkornextrakt auf der Anwesenheit dieser Säure beruht. Das weder mit dem krystallisirten noch dem amorphen Ergotinin von Tanret (*diese Berichte* XII, 291) identische Cornutin wird erhalten, indem man das Mutterkorn mit 3procentiger Salzsäure auszieht, die saure Lösung mit Soda neutralisirt und das eingedampfte Produkt mit Alkohol extrahirt. Man dampft denselben ab und schüttelt den alkalisch gemachten Rückstand mit Essigäther aus; das von demselben aufgenommene Cornutin wird ihm wieder durch verdünnte Lösung von Citronensäure entzogen. Die Eigenschaften dieser Substanz sind wegen der geringen Ausbeute nicht genau studirt worden. Ein Vergleich derselben mit den Ergotininen ergab, dass diese ganz ungiftig sind, während das Cornutin ein äusserst starkes Gift ist, ausserdem ist letzteres leichter löslich, als die Ergotinine. An Hunden bewirkt das Cornutin Steifigkeit der Gliedmaassen und bei grossen Dosen den epileptischen ähnliche Krämpfe. Auf die Bewegung des Uterus wirkt es erst bei hochgradiger Vergiftung ein, die Art der Bewegung ist aber eine andere, als man sie hervorzurufen beabsichtigt. Gleichwohl hält Verfasser es für möglich, dass das Cornutin die Wirkung der Sphacelinsäure erhöht. Bezüglich der verschiedenen Präparate des Mutterkorns kommt Verfasser zu dem Schluss, dass durch das Entölen des Mutterkorns, welches die neue deutsche Pharmakopöe eingeführt hat, wirksame Bestandtheile — Cornutin und Sphacelinsäure — entfernt werden, wodurch dieses Produkt ungeeignet wird, um eine Wirkung auf den Uterus zu erzielen. Er hält es für das Rationellste, in den Monaten September bis December frisches Mutterkorn, das nicht weiter behandelt ist, anzuwenden.

Ruhemann.

Die reducirenden Eigenschaften der Samen und die Bildung der Diastase von A. Jorissen (*Bull. Acad. Roy. Belg.* [3] 8, 550 bis 555; vergl. *diese Berichte* XVI, 2683; 17, 171 u. 485). In einer einprocentigen Lösung von Kaliumnitrat bewirken Leinsamen, Samen

von Hanf, Senf, Gerste u. s. w. die Ueberführung jenes Salzes in Nitrit. Diese Reduktion tritt aber nicht ein in Gegenwart von Blausäure, welche den Embryo indess nicht tödtet (l. c.), derselbe entwickelt sich normal, wenn die Blausäure entfernt wird. Es scheint daher, dass die reducirenden Eigenschaften der Samen unabhängig sind vor ihrer eigenen Wirksamkeit, dass sie vielmehr durch Bacterien hervorgerufen werden, welche man auch in der mit den Samen in Berührung gewesenen Flüssigkeit durch das Mikroskop erkennen kann. Wie die reducirenden Eigenschaften ist wahrscheinlich auch die Bildung der Diastase unabhängig von der Activität der Samen. Lässt man diese in Berührung mit Wasser, so entsteht Diastase, die jedoch bei Anwesenheit von Blausäure nicht auftritt. Die Bildung der Diastase ist daher wohl auch an einen physiologischen Process geknüpft, an die Wirkung von Bacterien. Dies wird auch durch die Untersuchung von Marcano (vergl. *diese Berichte* XV, 3089) bestätigt, welcher an den Maisstengeln ein Vibrion constatirte, das den Flüssigkeiten, in denen es sich befindet, diastatische Eigenschaften ertheilt.

Ruhemann.

Zur Kenntniss der Eiweissfäulniss. I. Ueber die Bildung des Indols und Skatols. Nach gemeinschaftlich mit H. Salkowski angestellten Versuchen von E. Salkowski (*Zeitschr. f. phys. Chem.* 8, 417—466). Ausführliche Darstellung und Ergänzung früherer Mittheilungen (*diese Berichte* XII, 649). In Salkowski's Fäulnissversuchen wurde zu je 400 g Eiweisssubstanz (trocken berechnet) 8 L. Wasser und 200—240 g kalt gesättigter Sodalösung gegeben, bei salzarmen Eiweissstoffen ausserdem je 2 g KH_2PO_4 und 1 g krystallisirtes Magnesiumsulfat. Die in Kolben angesetzten Gemische wurden in der Regel bei 40—42° erhalten. Meist nach 5—6 Tagen wurde der Versuch abgebrochen, ca. $^5/_6$ der Flüssigkeit abdestillirt, das stark alkalische Destillat mit Salzsäure angesäuert, etwas Kupfersulfat zur Entfernung von Schwefelwasserstoff zugefügt, filtrirt, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung auf die Hälfte eingedampft, das zweimal mit Natronlauge durchgeschüttelte Aetherextrakt bei niedriger Temperatur eingedampft und der Rückstand mit etwas Natronlauge (nach Baumann, *diese Berichte* X, 685) im Dampfstrom destillirt so lange die übergehende Flüssigkeit Indolreaktion zeigte. Das Destillat wurde in Aether aufgenommen und über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichtsverlust getrocknet und dann gewogen. Der so erhaltene Rückstand enthielt neben Indol nur noch Skatol in wechselnder Menge (siehe *diese Berichte* XII, 649). Zur Bestimmung des durch die Fäulniss nicht zersetzten Restes der Albuminsubstanzen wurde der bei der Destillation gebliebene Rückstand der Fäulnissgemische nach Zusatz von Natriumcarbonat auf ein kleines Volum eingedampft, mit viel Alkohol (95 pCt.) versetzt und der erhaltene Niederschlag bei

100—110° getrocknet; aus dem Stickstoffgehalt desselben wurde durch Multiplication mit 6.25 der Eiweissgehalt berechnet. Durch Abzug dieses Werthes von dem Gewicht der angewandten Albuminsubstanz (trocken und aschefrei berechnet) wurde auf die Menge des zersetzten Eiweiss geschlossen. So lieferten die bei der Fäulniss zersetzten Gesammt-Eiweissstoffe des Fleisches 1.7—3.2 pro Mille (einmal in der Kälte 5.8 pro Mille). Indol (und Skatol), die in Wasser unlöslichen Eiweissstoffe des Fleisches 2.8, Serumeiweiss 3.6—5, Pankreasfibrinpepton 5.0—6.1, Fibrin aus Schweineblut 7.2—11.5 pro Mille. Diese Zahlen liegen erheblich über den in anderen Versuchen bisher erhaltenen, was Salkowski zum Theil aus der angewandten Bestimmungsmethode, hauptsächlich aber aus Verlusten durch Verflüchtigung von Indol in jenen Versuchen erklärt. Solche Verluste suchte Salkowski durch einen Verschluss der Kolben zu vermeiden, welcher den besonders in den ersten reichlich entwickelten Gasen Austritt gestattete, aber die Verdampfung des Kolbeninhalts möglichst beschränkte.

Ein Skatolgehalt des Indols wurde durch Erhöhung des Schmelzpunktes über 52° angezeigt, eine unvollkommene Trennung beider Körper gelang durch Destillation (Skatol ist leichter mit Wasserdämpfen flüchtig), oder durch Umkrystallisiren aus Wasser, worin Skatol schwerer löslich ist, eine vollkommenere durch Destillation der Pikrinsäureverbindungen mit Natronlauge (nach Baeyer, *diese Berichte* XIII, 2339), welche die Indolverbindung zerstört, übrigens auf freies Indol nicht oder wenig einwirkt. Die Baeyer'sche Reaktion auf Indol (rothe Färbung resp. Fällung auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure und schwacher Kaliumnitritlösung) wird durch Salkowski durch Schütteln mit Chloroform so empfindlich gemacht, dass sie noch $^1/_{10000}$ anzeigt; nur Skatolcarbonsäure zeigt eine ähnliche Reaktion, ist aber mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig. Nach Legal (*diese Berichte* XVII, 503) giebt Indollösung, mit Nitroprussidnatrium bis zur gelblichen Färbung, alsdann mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt, tief violettblaue Färbung, welche beim Ansäuern mit Salzsäure oder Essigsäure in reines Blau übergeht; diese Reaktion ist bei $^1/_{10000}$ noch andeutungsweise vorhanden. Skatollösung nimmt mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge gelbe Färbung an, welche beim Sieden mit Eisessig ($^1/_4$ Volum) sich allmälig in eine violette umwandelt. Beim Durchschütteln mit Eisessig geht der Farbstoff in diesen über. Die Menge des Indols nimmt in den Fäulnissgemischen zunächst zu, hauptsächlich durch Spaltung einer anfänglich gebildeten Zwischensubstanz (Baumann, *diese Berichte* XIII, 284); später tritt häufig eine Abnahme ein, welche theils auf Verdunstung, theils auf Oxydation beruht (Hoppe-Seyler, *diese Berichte* XVII, 257 R.). Das Destillat erhielt in ge-

ringer Menge neben Indol und Skatol noch einen dritten indolartigen Körper, welcher sich vor dem Indol bildet (E. Salkowski, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 2, 420, 1879) und mit Wasserdämpfen schwerer flüchtig ist; er destillirt aus neutraler oder saurer Lösung leichter als aus alkalischer. Mit reiner Salpetersäure giebt er in der Kälte allmälich Purpurfärbung; in Chloroform geht er leichter über als in Aether. Herter.

Beiträge zur Lehre der Diffusion von Eiweisslösungen von Em. N. v. Regéczy (*Anh. f. d. ges. Physiol.* 34, 431—449). Wenn in einer Lösung verschiedene Körper enthalten sind, welche sich nicht chemisch miteinander verbinden, so scheint die Anwesenheit des löslicheren (leichter diffundirenden) Körpers stets das Diffusionsvermögen des weniger löslichen herabzusetzen (Graham, *Ann. Chem.* 77, 76, Cloetta, Diffusionsversuch durch Membranen mit zwei Salzen, Ing.-Diss., Zürich, 1851, 18). Verfasser bestätigte dieses Verhalten für das Albumin des Hühnereiweiss und für Zucker, deren Diffusionsgeschwindigkeit durch Beimischung von Chlornatrium sich verlangsamt zeigte. Die Diffusion geschah durch Scheidewände aus Thon, Fliesspapier, Schreibpapier, Schweineblase und Hühnereimembran, oder auch ohne Scheidewand. Gegen Chlornatriumlösung diffundirte das Albumin schneller als gegen destillirtes Wasser (vergl. v. Wittich, Müller's *Arch. f. Anat. u. Physiol.* 1856, 305). Aus verdünntem Hühnereiweiss diffundirte das Albumin schneller durch Hühnereimembran als aus unverdünntem. Als wesentlich für obige Erscheinungen sieht Verfasser den Diffusionsstrom des Wassers an, welcher stets aus der verdünnteren in die concentrirtere Lösung geht und so die Wanderung der Eiweissmoleküle entweder behindert (wenn die beiden Strömungen entgegengesetzt sind) oder befördert (im Falle gleicher Richtung). Durch den Salzgehalt des Blutes erklärt Verfasser den Umstand, dass aus dem eiweissreichen Blut unter normalen Verhältnissen kein Eiweiss in den Harn übergeht. Herter.

Ueber Haeminkrystalle von G. Feldhaus (*Pharm. Centralh.* 25, N. F. V, 567). Wenn nur kleine Mengen von Blut vorliegen, erhält man diese Krystalle am besten auf dem Objektglase, indem man unter fortwährendem Erhitzen mit einem Glasstabe immer von neuem vor dem Eintrocknen einen Tropfen Essigsäure an den Rand des Deckgläschens bringt. Die Krystalle erscheinen oft erst nach längerer Zeit. Zusatz von Kochsalz ist unnöthig, ja störend. Will.

Ueber das Verhalten von zuckerhaltigem Harn zu Fehling'scher Lösung von Th. Salzer (*Pharm. Centralh.* 25, (N. F. V) 602). Die Behauptung von Gautrelet (siehe *Arch.* 1884, 669), Fehling'sche

Lösung werde, wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur dem Harn zufüge, wohl durch Brenzcatechin, nicht aber durch Glucose reducirt, wird dahin berichtigt, dass allerdings die Glucose auch im unverdünnten Harn in der Kälte Fehling'sche Lösung reducire, dass sich aber diese Reduction unter gewissen Bedingungen der Beobachtung entziehe. Will

Chemische Studien über das Skelett der Pflanzen von E. Fremy und Urbain (*Compt. rend.* 100, 19—24). Wenn man Blätter einige Minuten in siedende Salzsäure taucht, so kann man die Fasern und Gefässe leicht von der Epidermis trennen: Letztere enthält auf der Oberfläche einen harzartigen Körper, darunter eine Membran, welche aus Cutose besteht, und darunter wiederum liegt, das Zellengewebe berührend, eine Membran von Paracellulose, welche erst nach Behandlung mit Salzsäure in Kupferoxydammoniak löslich ist. Zur Reindarstellung der Cutose wurde die rohe Cutosemembran von Agaveblättern mit siedendem Alkohol und Aether von Harz und Fett, und mit Kupferoxydammoniak oder Schwefelsäuretrihydrat von celluloseähnlichen Substanzen befreit. Die hinterbliebene Cutose wird von starken Säuren nicht angegriffen, giebt mit Salpetersäure Suberinsäure, löst sich in verdünnten, fixen oder kohlensauren Alkalien erst beim Kochen, wobei Stearocutinsäure, $C_{56}H_{48}O_8$, bei 76° schmelzende, am besten in Benzol und Eisessig lösliche Nadeln, und flüssige Oleocutinsäure, $C_{28}H_{20}O_8$, entsteht. Beide Säuren vereinigen sich unter dem Einfluss siedenden Alkohols zu einer in gelblichen Warzen krystallisirenden Säure; sie verlieren ferner unter dem Einfluss der Wärme und des Lichtes ihre Löslichkeit in Aether und Alkali; der Schmelzpunkt steigt, die flüssige Säure wird membranartig, kurzum beide Säuren nehmen neue Eigenschaften an, durch welche sie der Cutose ähnlich werden; sie bilden eine neutrale, wie die Cutose verseifbare Substanz. — Der oben erwähnte harzartige Körper widersteht selbst concentrirten Alkalilösungen und büsst durch Erhitzen seine Löslichkeit in siedendem Alkohol ein. Abgesehen von geringen Mengen Calciumoxyd und -phosphat kann man der Analyse nach die Cutose als aus 5 Aequivalente Oleocutinsäure und 1 Aequivalent Stearocutinsäure bestehend, betrachten. — Die Cutose findet sich nicht blos auf der Oberfläche der Pflanzen, sondern dringt auch tiefer: der Kork z. B. enthält 43 pCt. Cutose. Wenn man Gespinnstfasern wie Hanf, Leinen u. s. w. von Pectose, Vasculose und Cutose befreit, ohne die Fasern zu verletzen, so hinterbleibt eine oft seidenartig aussehende Materie, welche Verfasser Faserseide (fibrisoie) nennen. Gabriel.

Bemerkungen über Leplay's Prioritätsansprüche bezüglich der Bildung von Kaliumnitrat in Pflanzen von Berthelot und André (*Compt. rend.* 99, 949—950). Verfasser weisen die Reclamation

Leplay's unter Hinweis auf dessen frühere Arbeiten (ebendaselbst 95, 893, 963, 1335) zurück (siehe *diese Berichte* 17, 591, Ref.)

Gabriel.

Ueber die Zusammensetzung des Baumwollensamens und seinen hohen Gehalt an Nährstoffen von Sacc (*Compt. rend.* 99, 1160—1161). Der Samen enthält: Caseïn 6.0, Dextrin 0.2, Zucker 2.0, Fibrin 23.7, holziges Perisperm 32.4, Stärke 9.6, grüngelbes Oel 9.6, gelbes Wachs 0.8, Asche 8.0 und Wasser 8.0 pCt. Vermahlen liefert er 56.5 gelbes Mehl und 40.5 schwarze Kleie. Gabriel.

Ueber die Anwendung des Ferrosulfates in der Agricultur und dessen Werth als Düngemittel von Dr. A. B. Griffiths (*Chem. Soc.* 1885, 46—55). Die vom Verfasser in den Jahren 1883 und 1884 angestellten Feldversuche haben ergeben, dass Ferrosulfat in nicht sehr grosser Menge einen günstigen Einfluss auf die Ernte von Vicia faba und Brassica rapa übe. Auf einem mit Ferrosulfat gedüngten Thonboden wurden 44 Bushels Bohnen gewonnen, während auf dem gleichen Areale ohne Eisen nur 28 Bushels erzielt wurden; bei der Rübe verhielten sich die geernteten Mengen wie 50 : 44. Düngung mit Ferrosulfat steigert die Chlorophyllbildung und ruft einen grösseren Gehalt der Pflanze an löslichen Kohlenhydraten hervor. Die Asche der beiden Pflanzen wurde durch Eisendüngung reicher an Eisenoxyd und Phosphorsäure, die Asche des Samens der Bohnen dagegen unterschied sich nicht von der Asche der ohne Eisendüngung auf gleichem Boden gezogenen. Bei Weizen wurde durch Eisensulfat kein erhöhter Ernteertrag erzielt, doch widerstand die Pflanze dem Froste besser als die ohne Eisen gewachsene. Eine Lösung, welche 0.2 pCt. Eisensulfat enthält, ist für die meisten Pflanzen Gift; ebenso wird ein Gehalt von 10 pCt. Eisenoxyd in der Asche denselben tödtlich. Schertel.

Analytische Chemie.

Ueber den Nachweis des Arsens neben Antimon und über die Entwickelung des Arsenwasserstoffgases aus alkalischer Flüssigkeit mittelst Zinkmetalls von H. Hager (*Pharm. Centralh.* 25, 538—539). Neben detaillirter Beschreibung des Verfahrens, welches zum Nachweis des Arsens neben Antimon in alkalischer Lösung angewandt werden muss (Prüfung des Brechweinsteins auf Arsen), erklärt der Verfasser seine im Commentar der *Pharm. Germ.* 696 gegebene Methode zur Prüfung des Brechweinsteins, bei welcher seine Kramatomethode in Anwendung kam, für unbrauchbar. Wim.

Ein einfaches Aufschliessesalz von C. Holthof (*Zeitschr. anal. Chem.* 23, 499—501). Als solches wird Natriumbicarbonat empfohlen, welches die Vorzüge hat, dass es leicht in genügender Reinheit und aufs feinste pulverisirt zu haben ist, dass das Pulver nicht hygroskopisch ist und sein Constitutionswasser und sein 2tes Kohlensäureäquivalent ohne Verstäuben schon bei ziemlich niedriger Temperatur abgiebt, indem es ein dichtes Pulver von Monocarbonat hinterlässt. Je nach der Natur des Silicats wird das 12—15fache des Bicarbonatpulvers in Anwendung gebracht, $^1/_4$ desselben auf den Boden des Tiegels gebracht, das Silicatpulver mit einem starken Viertel innig gemischt, das Gemisch mit einem weiteren Viertel in den Tiegel gebracht und mit dem Rest aufgefüllt. Der so etwa bis zur Hälfte gefüllte Tiegel, wird allmählich bis zum schwachen Glühen gebracht, dann eine Viertelstunde in stärkerem Glühen gehalten, aber so dass der Inhalt noch nicht zum Schmelzen kommt und erst dann bis zum ruhigen Fluss der geschmolzenen Masse erhitzt. Wim.

Wirkung der Borsäure auf einige Farbstoffe von A. Joly (*Compt. rend.* 100, 103—105). In Lösungen von Helianthin, Tropäolin und Orange (No. 3, *Poirrier*) ruft Borsäurelösung keine Farbenänderung hervor, während eine Spur Salzsäure sofort Umschlag des Gelb in Roth bewirkt. Man kann also unter Anwendung der genannten Farbstoffe starke Säuren mit Boraxlösung, und umgekehrt, titriren. Die Löslichkeit des Borax in Wasser wurde auf diese Weise bestimmt und folgende Zahlen gefunden: es lösen sich in 1 L bei 0° 22.73, bei 4° 26.26, bei 11° 33.99, bei 16° 42.78, bei 20° 57.49 und bei 33° 106.82 g $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$. Gabriel.

Eine mikrochemische Reaktion auf Gerbstoffe von J. W. Moll (durch *Rec. trav. chim.* 3, 363, aus *Maandbl. v. naturw.* Nov. 1884). Versuche, das Tannin vor der Behandlung mit Eisenacetat in eine unlösliche Verbindung überzuführen, haben zu dem Resultat geführt, dass sich Kupferacetat am besten als Fällungsmittel eignet. Behufs Prüfung auf Gerbstoff werden frische Zweige einige Tage mit gesättigter Kupferacetatlösung in Berührung gelassen, alsdann Schnitte in dieselben gemacht und mit einer cr. 0.5 pCt. wässerigen Lösung von Eisenacetat behandelt. Nach dem Waschen mit Alkohol prüft man in Glycerin unter dem Mikroskop. Auf diese Weise lassen sich die beiden Klassen von Gerbstoffen unterscheiden, die, welche mit Eisenoxydsalzen eine blaue von denjenigen, welche eine schwarz-grüne Farbe geben. Ruhemann.

Ueber einige mikroskopisch chemische Reaktionen von A. Streng (*N. Jahrbuch f. Mineralogie u. s. w.* 1885, 21—42). Die mikroskopisch chemische Untersuchung, welche der Verfasser zunächst

zum Zwecke der Gesteinsanalyse in einer erweiterten und verbesserten Form beschreibt, verdient allgemeinere Berücksichtigung. Sie gestattet die kleinsten Mengen der betreffenden Verbindungen mit Sicherheit und in relativ kurzer Zeit zu erkennen, und wird sich zweifellos auch für andere Versuchsobjekte anwenden lassen. Man wählt solche Reaktionen, bei welchen sich schwer lösliche Verbindungen der Substanz, auf welche geprüft werden soll, bilden, deren Abscheidung man durch Erwärmen verzögern kann, so dass sie in schön krystallisirtem Zustand erhalten werden. — Hinsichtlich der Ausführung der Untersuchung, der Anfertigung der dazu nöthigen einfachen Utensilien, der Präparirung des Dünnschliffs, der Isolirung des betreffenden zu studirenden Minerals aus einem Gesteinssplitter findet sich im Original ausführliche Anleitung. — Nachstehende Substanzen können nach dieser Methode z. B. in einem Gesteinsdünnschliff, ja selbst in einem darin krystallisirt ausgeschiedenen Mineral nachgewiesen werden:

1. Phosphorsäure (Nachweis von Apatit). Der in näher beschriebener Weise isolirte, auf Phosphorsäure zu prüfende Krystall wird in einem Tropfen Salpetersäure gelöst, bei mässiger Wärme eingedampft, wobei die Kieselsäure unlöslich wird, in wenigen Tropfen Wasser aufgenommen, diese auf einem Objektträger zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einem Tropfen Molybdänlösung versetzt und unter dem Mikroskop beobachtet. Entsteht rasch eine reichliche Fällung von gelben Rhombendodekaëdern und Oktaëdern, so ist Phosphorsäure vorhanden. Das von Behrens zum Nachweise der Phosphorsäure unter dem Mikroskop vorgeschlagene Chlormagnesium-Ammonium steht an Schärfe und Empfindlichkeit der Reaktion dem besprochenen Reagenz nach.

2. Kalium wird mittelst Platinchlorid nachgewiesen. Die Lösung der zu prüfenden Substanz wird eingedampft, mit einem Tropfen Wasser versetzt und ein Tropfen Platinchloridlösung daneben gebracht. Man erhitzt den Objektträger auf 100°, bewirkt mit Hülfe eines Platindrahtes ein Zusammenfliessen der Tropfen und findet dann beim Erkalten bei Gegenwart von Kalium die charakteristischen Oktaëder oder Skelettbildungen des Chlorplatinkaliums. Da fast alles Platinchlorid etwas Chlorkalium enthält, muss dasselbe vor Anstellung des Versuchs erst sorgfältig (durch absoluten Alkohol) gereinigt werden. Auf diese Weise kann leicht der Kaligehalt des mikrokrystallinischen Leucits oder Orthoklases nachgewiesen werden.

3. Natrium. Als Reagenz dient essigsaures Uranyl (das stets natriumhaltige Handelsprodukt muss erst durch Umkrystallisiren aus heisser Essigsäure gereinigt und von Zeit zu Zeit wieder geprüft werden, da die essigsaure Lösung leicht Natrium aus dem Glase aufnimmt).

Soll ein eingedampfter Tropfen einer Lösung auf Natrium untersucht werden, so wird derselbe mit einem Tropfen der Uranlösung versetzt, das überschüssige Wasser etwas verdunstet und nach dem Erkalten unter den Objektträger gebracht. Bei Gegenwart von Natrium scheiden sich scharf ausgebildete Tetraëder von essigsaurem Uranylnatrium ab, die leicht von dem daneben krystallisirenden essigsauren Uranyl unterschieden werden können. Bei Beobachtung einiger genauer präcisirten Vorsichtsmaassregeln ist die Reaktion untrüglich und von ausserordentlicher Empfindlichkeit. Man ermittelt so leicht den Natriumgehalt des Nephelins, Humboldiliths, der Plagioklase u. s. w.

4. Lithium. Kann am besten mit Hülfe von kohlensaurem Kali nachgewiesen werden, da das kohlensaure Lithium schwer löslich ist und charakteristische, schneeflockenähnliche Gestalten oder deutlich ausgebildete monokline Formen zeigt. Vielleicht eignet sich auch eine mit Essigsäure versetzte Lösung von phosphorsaurem Natron dazu, mittelst welcher in einer stark eingedampften Lithionlösung merkwürdige Sphärolithe erhalten werden.

5. Calcium kann bekanntlich auch neben Baryum und Strontium durch die auf Schwefelsäurezusatz sich bildenden Gypsnadeln aufgefunden werden. Mit Oxalsäure liefert ein Kalksalz nach einiger Zeit gut erkennbare Oktaëder, die in der Hitze monokline Krystalle von geringer Auslöschungsschiefe liefern. Strontian verhält sich gegen dieses Reagenz ebenso, giebt aber mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze rhombische Cölestinkrystalle. (Nachweis des Kalks in Plagioklasen, Augiten, Hornblenden, Apatit, Humboldilith u. s. w.)

6. Baryum wird durch Ferrocyankaliumlösung erkannt, mittelst welcher Lösung hellgelbliche Rhomboëder von Ferrocyanbaryumkalium mit einer den Diagonalen der Rhomboëderflächen parallelen Auslöschung erhalten werden. Mit Oxalsäure geben Baryumsalze nur bei Gegenwart von Salpetersäure Oktaëder (salpetersaurer Baryt). (Unterscheidung von Witherit und Strontianit.) — Zum Magnesianachweis haben schon Haushofer und Behrens eine Lösung von phosphorsaurem Natron empfohlen. Die schönsten Krystalle erhält man, wenn man dem phosphorsauren Natron etwas Ammoniak zufügt, die zu untersuchende Lösung mit Salmiak versetzt, die Tropfen beider Lösungen neben einander erwärmt und zusammenfliessen lässt. Man kann so den Magnesiumgehalt des Olivins und Enstatits finden und den Gehalt eines Dolomits an diesem Metall neben dem Kalk nachweisen und der Menge nach schätzen.

7. Aluminium wird am leichtesten in Form von Alaun mittelst sauren schwefelsauren Kalis oder noch besser mittelst des analogen Cäsiumsalzes als Cäsiumalaun in nicht isotropen Oktaëdern aus-

geschieden. Man bewerkstelligt die Fällung in der Wärme. So wird der Aluminiumgehalt der Feldspathe, des Leucits u. s. w. in einem Dünnschliff nach Auflösung in Flusssäure oder Salzsäure leicht erkannt. WIII.

Bericht über Patente

von **Rud. Biedermann.**

Sidney Gilchrist Thomas in El Biar (Algier). Darstellung von Alkalisilicaten, Alkalicarbonaten, Salzsäure und Chlor. (D. P. 30209 vom 22. Juni 1884.) In einen erhitzten Convertor wird eine gewisse Menge Chlornatrium oder Chlorkalium in Form von starkgepressten Blöcken oder Cylindern, welchem Eisen- oder Manganoxyd oder Magnesia oder Kalk und Chlorcalcium als Bindemittel zugegeben ist, gebracht. Um eine zu schnelle Verflüchtigung der Chloride zu verhindern, können dieselben auch mit einer Gusseisenplatte bedeckt werden. Hierauf wird geschmolzenes siliciumreiches (am besten über 4 pCt. siliciumhaltiges) und möglichst kohlenstoffarmes Roheisen eingelassen und durch Düsen heisse Luft und auf mindestens 300° erhitzter Dampf eingeblasen. Mit Hülfe dieser Gebläse wird auch noch der Rest der Chloride in den Convertor eingeführt. Bei Beendigung des Processes, was an dem lebhaften Verbrennen des Kohlenstoffes mit Hülfe des Spectroskopes erkannt wird, findet sich das Alkalisilicat mit etwas Eisenoxyd vermischt in der abgelassenen Schlacke, aus welcher dasselbe entweder durch Auslaugen als solches gewonnen oder auf Carbonat verarbeitet werden kann.

Thomas Terreil in New-Court. Gewinnung von rothem Eisenoxyd durch Zersetzen von mit Schwefel gemengtem Eisenvitriol in der Hitze. (D. P. 29966 vom 15. Juni 1884. Engl. P. 5930 vom 4. April 1884.) Bei der Destillation des Eisenvitriols lassen sich die schweren Dämpfe der rauchenden Schwefelsäure selbst durch lang andauerndes Erhitzen nicht vollständig austreiben. Durch Zusatz von $^1/_{10}$ Schwefel wird die Bildung von Schwefelsäureanhydrid überhaupt vermieden. Die leicht entweichende schweflige Säure wird in eine Bleikammer geführt.

The Halvorsen Process Company in New-York. Verfahren und Apparat zur Scheidung und Destillation des rohen Petroleums, sowie zur Raffinirung der gewonnenen

Producte. (Engl. P. 12498 vom 17. September 1884.) Das rohe Oel wird zunächst in zwei Theile geschieden, welche als primäres und secundäres Oel bezeichnet werden. Von ersterem werden etwa 35 pCt. der Gesammtmenge erhalten. Die Scheidung wird ausgeführt durch Vermischen des rohen Oeles mit dem Benzin genannten Destillationsproducte des Petroleums. Die Mischung wird in ein offenes Gefäss gebracht und dieses wird in einen grossen Behälter gestellt. Das Benzin verflüchtigt sich zusammen mit dem primären Oel, welch letzteres in dem weiteren Aussengefäss condensirt wird, während das Benzin als Dampf fortgeht. Das secundäre Oel bleibt also in dem inneren Gefäss zurück. Das primäre Oel kann als Leuchtstoff ohne weiteres benutzt werden. Soll ein Schmiermittel daraus gewonnen werden, so wird es mit 1 pCt. Amylalkohol, darauf mit soviel Aethylalkohol (auch etwa 1 pCt.) vermischt, dass die Flüssigkeit milchig oder opalisirend wird. Die obere Schicht wird abgezogen. Das so gereinigte Oel hat eine Dichtigkeit von 28° B.

Das secundäre Oel zeigt 36° B. Es wird der fraktionirten Destillation unterworfen. Das bei 120° Destillirende ist »Naphta«. Die Fraktion zwischen 120 und 288° ist Kerosen oder Brennöl. Die dritte bis 326° siedende Fraktion wird »Petrospermöl« genannt, der Rückstand ist ein schweres als Schmiermittel dienendes Oel. 100 Theile Rohöl geben 35 primäres Oel (31° B.), 3 Naphta (65° B.), 40 Kerosin (50° B.), 6 Petrosperm (36° B.) und 16 Rückstand (27° B.). Bei diesem Verfahren wird kein theeriger Rückstand erhalten.

Die Reinigung des Kerosins wird durch Zusatz von 5 pCt. Schwefelsäure bewirkt. Das abgezogene Oel wird mit einer kleinen Menge Alkohol geschüttelt, welcher sich mit der noch vorhandenen Säure mischt oder verbindet und sich damit am Boden des Gefässes absetzt. Das Kerosin ist dann klar, frei von Fluorescenz und zeigt einen Flashing-point von 54.4°. Das Petrospermöl wird in gleicher Weise gereinigt und zeigt den Entflammungspunkt 149°. Es enthält kein Paraffin und ist fast geruchlos.

Peter Griess in Burton-on-Trent. Darstellung von Farbstoffen aus den Tetrazoverbindungen der Benzidindisulfosäure. (Engl. P. 1074 vom 9. Januar 1884.) Die Disulfosäure des Diamidodiphenyls wird diazotirt und mit den Naphtylaminen, Methylanilin, Methylnaphtylamin oder deren Sulfosäuren combinirt. Die Tetrazoverbindung giebt mit Naphtionsäure einen roten Farbstoff, der Baumwolle ohne Beizmittel färbt.

Peter Griess in Burton-on-Trent. Darstellung von Farbstoffen aus Sulfoderivaten des Benzidins und Bereitung dieser Sulfoderivate. (Engl. P. 1099 vom 9. Januar 1884.) Folgende neuen Benzidinsulfosäuren werden beschrieben:

Benzidintrisulfosäure, $C_{12}H_5(NH_2)_2(HSO_3)_3$,
Benzidintetrasulfosäure, $C_{12}H_4(NH_2)_2(HSO_3)_4$,
Benzidinsulfonmonosulfosäure, $C_{12}H_5(NH_2)_2(HSO_3)(SO_2)$,
Benzidinsulfondisulfosäure, $C_{12}H_4(NH_2)_2(HSO_3)_2(SO_2)$.

Diese Säuren werden gebildet durch einstündiges Erhitzen von Benzidinsulfat mit 3 oder 4 Theilen rauchender Schwefelsäure auf 170—200°. Aus dem Gemisch werden die einzelnen Säuren durch fraktionirte Extraktion mit Wasser gewonnen oder durch Umwandlung in die Calcium- oder Baryumsalze und Krystallisation derselben. In der Praxis kann das Gemisch als solches benutzt werden. Indessen ist es zweckmässig, die Sulfonmonosulfosäure in die Disulfosäure zu verwandeln, weil letztere schönere Farbstoffe liefert. Die Sulfosäuren werden diazotirt und mit Aminen oder Phenolen oder deren Sulfosäuren combinirt. Ein dunkles Baumwollenroth entsteht aus der Tetrazobenzidintrisulfosäure und β-Naphtol in alkalischer Lösung.

Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M. Darstellung von wasserlöslichen Doppelverbindungen der Azofarbstoffe mit Bisulfiten. (D. P. 30598 vom 1. Juni 1884.) (Zusatz zu D. P. 29067, vergl. Bd. XVII, S. 452.) Ausser den früher genannten Farbstoffen werden noch folgende bisher unbekannte Farbstoffe in Form der Bisulfitverbindungen verwendet, nämlich diejenigen, welche erhalten werden durch Combination von:

1. Diamidooxysulfobenzid und dessen Methyl-, Aethyl- sowie Amyläther mit a) β-Naphtol, b) Resorcin, c) Methyl-β-naphtol, d) Aethyl-β-naphtol.

2. Diamidooxysulfotoluid und dessen Methyl-, Aethyl- sowie Amyläther mit den unter a), b), c) und d) angeführten Phenolen.

3. Dichlor-, Dibrom- und Dijoddiamidooxysulfobenzid, sowie deren Methyl-, Aethyl- und Amyläther mit a), b), c) und d). — Die Ueberführung dieser Farbstoffe in ihre Bisulfitdoppelverbindungen geschieht nach der im Haupt-Patent näher beschriebenen Methode.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Trennung der α-Monosulfosäure des β-Naphtols von den mit ihr im Gemenge erzeugten Sulfosäuren durch Anwendung des Tetrazodiphenyls, dessen Homologen und Sulfosäuren. (D. P. 30077 vom 1. März 1884. IV. Zusatz-Patent zu No. 18028.) Bei der Sulfurirung des β-Naphtols entstehen neben der α-Monosulfosäure noch die Schäffer'sche Monosulfosäure und ein dritter Körper von noch nicht näher bekannter Zusammensetzung. Setzt man zu dem im Wasser gelösten und hinreichend alkalisch gemachten Gemenge der Säuren bzw. deren Salze Tetrazodiphenyl, dessen Homologen und Sulfosäuren nach und

nach hinzu, so wird zunächst der fremde Körper, dann die Schäffer-sche Säure und erst in dritter Linie die *a*-Monosulfosäure gebunden. Man verfährt nun a) entweder derart, dass man von der Tetrazoverbindung diejenige Menge hinzusetzt, welche die verunreinigenden Körper einschliesslich der Schäffer'schen Monosulfosäure bindet, und den hieraus entstehenden Farbstoff aussalzt und trennt; b) oder derart, dass man zunächst nur so viel von der Tetrazoverbindung zusetzt, um den verunreinigenden fremden Körper als Farbstoff zu fällen und zu trennen, demnächst aber so viel, um die Schäffer'sche Säure ebenfalls in Form eines Niederschlages abzuscheiden.

Oskar Gürke in Wiesbaden. Neuerung in den Verfahren zur Darstellung von Galleïn. (D. P. 30648 vom 27. August 1884.) Das Galleïn wird nicht wie bisher durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Pyrogallol, sondern mit Gallussäure hergestellt. Letztere verwandelt sich bei der Reaktionstemperatur in Pyrogallol und Kohlensäure. Aus der Schmelze wird das Galleïn mit Alkohol ausgelaugt.

Chemische Fabrik vorm. Hofmann & Schoetensack in Ludwigshafen a./Rh. Darstellung von Salicylsäure durch Einwirkung von Phosgen auf Phenolnatrium, am besten unter Zusatz von Natronhydrat. (D. P. 30172 vom 2. Februar 1884. 2. Zusatz z. Pat. 24151; vergl. S. 17 u. 40.) In einem mit Rührwerk versehenen Doppelkessel wird Phenol und Natronlauge in dem Verhältniss von 3 auf 4 Molekülen zu staubiger Trockne verdampft. Hierauf wird, bei 140° beginnend, Phosgengas eingeleitet, worauf die Temperatur allmälig bis 200° gesteigert wird. Sobald das Phenol, welches anfangs in Strömen destillirt, zu 90 pCt. der berechneten Menge abdestillirt ist, wird die Operation unterbrochen, der staubige Rückstand von basisch salicylsaurem Natron in Wasser gelöst und die rohe Salicylsäure mit Hülfe von Salzsäure ausgefüllt, nachdem vorher der letzte Antheil von Phenol unter Zusatz von 1 Molekül Salzsäure auf 1 Molekül Salicylsäure mit Wasserdampf abgeblasen worden ist.

Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering in Berlin. Darstellung der Doppelverbindungen des Chlorjods mit den Basen der Chinolinreihe und Herstellung von Farbstoffen aus denselben. (D. P. 30358 vom 9. März 1884). Wenn man Pyridin, Chinolin, Naphtochinolin, Anthrachinolin und ihre Homologen in salzsaurer Lösung mit einer Flüssigkeit, welche Chlorjodchlorwasserstoff enthält, behandelt, so erhält man krystallisirte Verbindungen, mit Hülfe von Chinolin z. B. nach dem Waschen mit

kaltem Wasser einen schwefelgelben Körper von der Zusammensetzung C_9H_7NJCl, der beim Kochen in wässriger Lösung Jod abscheidet. — Chlorjodsalzsäure wird durch Einleiten von Chlor in Wasser, worin Jod suspendirt ist, hergestellt, oder dadurch, dass man eine Jodverbindung in salzsaurer Lösung mit einem Oxydationsmittel behandelt. — Durch Einwirkung gleicher Moleküle solcher chlorojodirten Basen auf aromatische Amine erhält man rothe, violette und blaue Farbstoffe.

E. B. Young und Josef Rudolf in Chemnitz. Apparat zur Messung des Indigotingehaltes von Indigo, Indigolösungen oder ähnlich sich verhaltenden Stoffen. (D. P. 30485 vom 24. April 1884.) In ein oben durch Schraube, unten durch Hahn verschliessbares Glasgefäss wird eine gewisse Menge Lösung reducirten Indigos schnell eingetragen. Nach dem Schliessen wird geschüttelt, so dass die vorhandene Luft den Indigo oxydirt. Dann schraubt man unten an das Gefäss eine calibrirte Glasröhre, an welche sich unten ein Gefäss anschliesst, welches seinerseits durch eine Hahnröhre mit einem offenen Gefäss in Verbindung steht. Man lässt nun langsam die Lösung durch das Glasrohr tröpfeln; auf dem Wege wird das Indigweiss völlig oxydirt. Nachdem das letztgenannte offene Gefäss mit Wasser gefüllt worden ist, öffnet man den Verbindungshahn. Da durch Absorption des Sauerstoffs ein gewisses Vacuum in dem Apparat entstanden ist, so wird die Flüssigkeit durch den äusseren Luftdruck in die Glasröhre gedrückt, welche letztere so graduirt ist, dass die Niveaulinie den Indigotingehalt erkennen lässt.

Aug. Prause in Heilbronn a./N. Verfahren, die bei der Fabrikation von Essig (Essigsprit) aus alkoholhaltigen Flüssigkeiten auftretenden, bisher unverwendeten Dämpfe zur Bleiweissfabrikation zu benutzen. (D. P. 29922 vom 29. April 1884.) Die in den Essigstuben entweichenden Dämpfe von Essigsäure, Aldehyd, Alkohol und Wasser werden in Räume geleitet, in denen dünne Bleibleche aufgehängt sind, oder in denen Bleiglätte auf durchlöcherten Horden sich befindet. In diese Räume, die oberhalb der Essigstuben angebracht sind, wird zugleich Kohlensäure irgend welcher Provenienz geleitet, so dass als Nebenprodukt Bleiweiss erhalten wird.

Berichtigungen:

Jahrg. XVIII, No. 2, Ref., S. 22, Z. 5 v. o. lies: »$CO_2H.C_6H_3<\begin{smallmatrix}SO_2\\CO\end{smallmatrix}>NAg$«
statt »$CO_2H<\begin{smallmatrix}SO_2\\CO\end{smallmatrix}>NAg$«.

» » » 2, » » 22, » 12 v. o. lies: »$C_8H_3SO_5NPb$«
statt »$C_8H_3SO_4NPb$«.

» » » 2, » » 22, » 15 v. o. lies: »$COOH.C_6H_3<\begin{smallmatrix}SO_2\\CO\end{smallmatrix}>NH$«
statt »$COOH.C_4H_3<\begin{smallmatrix}SO_2\\CO\end{smallmatrix}>NH$«.

» » » 2, » » 22, » 1 v. u. lies: »143.5—144.5° (corr.)«
statt »140.5—141.5° (corr.)«.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Verbrennungswärme einiger Substanzen der Fettreihe von W. Louginine (*Compt. rend.* 100, 63). Die von dem Verfasser mitgetheilten Verbrennungswärmen, bezogen auf je ein Molekulargewicht der untersuchten Substanzen im flüssigen Zustande, sind folgende:

Acetal	$C_6H_{14}O_2$	918.58 Cal.
Mesityloxyd . . .	$C_6H_{10}O$	846.14 »
Crotonaldehyd . .	C_4H_6O	542.32 »
Isobuttersäure . .	$C_4H_8O_2$	517.80 »

Horstmann.

Thermochemische Untersuchungen über das Phosphortrifluorid von Berthelot (*Compt. rend.* 100, 81). Verfasser findet den Wärmewerth der Zersetzung des gasförmigen Phosphortrifluorides durch verdünnte Kalilauge im Ueberschuss gleich 107.7 Cal. ungefähr. Die Zersetzung scheint jedoch neben phosphoriger Säure und Fluorwasserstoff ein Fluorhydrat oder Oxyfluorid des Phosphors zu liefern, wodurch die Bedeutung der erhaltenen Zahl unbestimmt wird.

Horstmann.

Ueber die chemische Neutralität der Salze und die Anwendung von Farbstoffen in der Acidimetrie von Berthelot (*Compt. rend.* 100, 207). In neuerer Zeit sind als Indikatoren in der Acidimetrie neben dem Lakmus mehrfach noch andere Farbstoffe versucht worden und dabei hat sich gezeigt, dass in dem Verhalten einzelner Säuren gegen verschiedene Farbstoffe bedeutsame Unterschiede zu erkennen sind. Es war sogar möglich, auf diese Erfahrung gestützt die ungleiche Funktion der einzelnen Aequivalente mehrbasischer Säuren sichtbar zu machen. Die Orthophosphorsäure erscheint z. B. nach den Untersuchungen von Joly (vergl. *diese Be-*

richte XVIII, 48 Ref.) bei Anwendung eines gewissen Farbstoffes (Helianthin B) als zweibasisch, während sie sich gegenüber einem andern ähnlichen Farbstoffe (Helianthin A) einbasisch verhält. Diesen Beobachtungen stellt nun Berthelot die Ergebnisse calorimetrischer Untersuchungen zur Seite und versucht dieselben dadurch zu erklären. Er nimmt an, dass die angewendeten Farbstoffe sich selbst wie Säuren verhalten und dass dieselben bei Ueberschuss der titrirten Säuren in freiem Zustande (oder als saures Salz), bei Ueberschuss der Base als neutrales Salz in der Lösung vorhanden sind. Der Farbenwechsel bei Ueberschreitung des Neutralitätspunktes tritt ein, weil das Salz anders gefärbt ist als der freie Farbstoff. Die Wirkung kann aber nur dann zu Stande kommen, wenn die untersuchte Säure den Farbstoff sofort vollständig zu verdrängen vermag. Die Indikation wird undeutlich, wenn die Säure sich mit dem Farbstoff in die Base theilt, und sie bleibt aus, wenn der Farbstoff entschieden die stärkere Säure ist. Alle die bekannten Thatsachen werden nach dieser Voraussetzung auf die ungleiche Stärke der betheiligten Säuren zurückgeführt und nach dem, was man bisher schon über die gegenseitige Verdrängung verschiedener Säuren auf calorimetrischem Wege hat ermitteln können, erscheinen wirklich jene Thatsachen leicht verständlich.

Die thermische Vergleichung der Stärke von Säuren ruht bekanntlich darauf, dass bei der vollständigen Verdrängung einer Säure aus ihrem Neutralsalze durch eine andere Säure die Differenz der Neutralisationswärmen beider Säuren frei werden muss, oder bei theilweiser Verdrängung ein Theil dieser Differenz, während (bei genügender Verdünnung) keine thermische Aenderung eintreten kann, wenn das Neutralsalz durch die zugesetzte Säure nicht angegriffen wird. Die auf diesem Wege früher schon gewonnenen Resultate ergänzt der Verfasser durch Versuche über die gegenseitige Verdrängung von Phosphorsäure, Chromsäure, Borsäure, Phenol und Cyanwasserstoff, welche geeignet sind, den Parallelismus mit den Beobachtungen an Farbstoffen hervortreten zu lassen.

Phosphorsäure mit einer äquivalenten Menge Kaliumchromat vermischt, verdrängt nur ein Dritttheil der Chromsäure, indem sich das zweifachsaure Phosphat PO_4NaH_2 bildet, während umgekehrt die Chromsäure sich auf Kosten des Phosphates vollständig neutralisirt, so lange die Phosphorsäure noch weiter gesättigt ist als bis zu dem zweifachsauren Salze. Die Phosphorsäure verhält sich demnach der Chromsäure gegenüber mit einem ihrer Aequivalente wie Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure nach früheren Versuchen. Das Verhalten gegen Chromsäure ist aber darum für die vorliegende Frage von besonderer Bedeutung, weil man die Verdrängung derselben aus dem Neutralsalze auch ohne thermische Untersuchung erkennen kann. Denn der Farbenunterschied einer Lösung des neutralen Chromates gegen

eine solche mit freier Chromsäure (oder Bichromat) ist nach Berthelot gross genug, um sogar das Chromat als Indikator bei acidimetrischen Versuchen anwenden zu können. Als eine Alkalilösung mit Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Chloressigsäure versetzt wurde, liess sich an der Aenderung der Farbe des Chromates, welches in kleiner Menge zugegen war, deutlich und scharf die Ueberschreitung des Neutralitätspunktes wahrnehmen. — Bei Anwendung schwacher Säuren, wie Cyanwasserstoff oder Phenol, zeigt sich die Farbenänderung an dem Chromsalze nicht. Diese Säuren vermögen aber auch nach thermischen Versuchen die Chromsäure nicht zu verdrängen, vielmehr werden ihre Neutralsalze durch Bichromatlösung zersetzt. — Bei Essigsäure und Borsäure wandelt sich die Farbe des Chromates allmählich um und die Neutralitätsgrenze wird nicht deutlich angezeigt, weil diese Säuren sich mit der Chromsäure in die Base theilen können. Bezüglich der Borsäure hat der Verfasser diese Theilung durch calorimetrische Versuche constatirt.

Versucht man nun die Phosphorsäure mit Kaliumchromat als Indikator zu titriren, so beobachtet man den Farbenwechsel, in Uebereinstimmung mit den oben angeführten Thatsachen, in dem Momente, in welchem genau ein Dritttheil eines Moleculargewichtes neutralisirt sein kann. Die Orthophosphorsäure erscheint als eine einbasische Säure, wie bei Anwendung des Helianthin A nach den Versuchen von Joly. Das Helianthin A verhält sich überhaupt als Indikator fast genau wie das Chromat. Es zeigt scharf die Neutralitätsgrenze an bei allen starken Säuren, es lässt die Phosphorsäure einbasisch erscheinen, es giebt unbestimmte Resultate bei schwächeren Säuren, z. B. bei Essigsäure, und es wandelt seine Farbe schon nach Zusatz des ersten Tropfens Alkali bei Gegenwart von Phenol oder ähnlichen Stoffen mit sehr schwach saurem Charakter. Die Erklärung dieser Eigenschaften ist daher sehr einleuchtend, dass das Helianthin A als Säure mit derselben Stärke ungefähr wirken könne wie die Chromsäure.

Das zweite (und dritte) Aequivalent der dreibasischen Phosphorsäure hat nach früheren Untersuchungen (Berthelot und Louginine *diese Berichte* IX, Corr. 62) viel schwächer sauren Charakter als das erste. Alle starken Säuren verdrängen daher die Phosphorsäure, bis nur noch zweifachsaures Phosphat übrig bleibt. Nur ganz schwache Säuren greifen das einfach saure Salz nicht an. Nach neueren Versuchen des Verfassers wird z. B. von Phenol im Ueberschusse nur ein Theil des einfach sauren Natriumphosphates zerlegt, und dementsprechend setzt sich das zweifach saure Salz mit Natriumphenat nicht um. Das normale Orthophosphat aber wird durch Phenol vollständig in zweifachsaures Salz zersetzt. Wenn daher Phenol und Phenat verschieden gefärbt wären, so könnte mit deren Hilfe der Punkt erkannt werden, bei welchem ein Molekular-

gewicht Phosphorsäure eben zu zweidrittel gesättigt ist. Die Phosphorsäure würde dabei als zweibasisch erscheinen wie bei Anwendung des Helianthin B nach Joly, und die Eigenschaft dieses letzteren Farbstoffes würde befriedigend erklärt durch die Annahme, dass derselbe als Säure wirken könne mit der Stärke ungefähr wie das Phenol. — Die interessante Vergleichung des Verfassers trägt ohne Zweifel wesentlich dazu bei, unsere Ansichten über die Eigenschaften der Säuren zu klären und zu befestigen. Horstmann.

Bildungswärme der Ammoniumsulfite von de Forcrand (*Compt. rend.* 100, 244). Das Sulfit und Bisulfit des Ammoniums unterscheidet sich nach des Verfassers Messungen in thermischer Beziehung nicht wesentlich von den entsprechenden Verbindungen des Natriums und Kaliums, die früher untersucht worden sind (*diese Berichte* XVII, Ref. 161). Horstmann.

Elektrochemische Studien. I. Abhandlung: Die elektrische Leitungsfähigkeit der Säuren von W. Ostwald (*J. pr. Chem.* N. F. XXX, 225). Verfasser theilt die Resultate genauerer Messungen über die elektrische Leitungsfähigkeit einer Reihe von Säuren mit, die er unternommen hat, um die von ihm und S. Arrhenius (*diese Berichte* XVII, Ref. 459) gleichzeitig aufgefundene Beziehung zwischen der Leitungsfähigkeit und der Reaktionsgeschwindigkeit der Säuren näher zu prüfen. Die Messungen bestätigen, dass die genannten beiden Eigenschaften bei normaler Verdünnung sehr nahe einander proportional sind. — Mit zunehmender Verdünnung ändert sich das relative Leitungsvermögen bei den starken Säuren, die gut leiten, verhältnissmässig wenig, stärker dagegen dasjenige der schlechter leitenden, schwächeren Säuren. Es scheint, dass alle Säuren bei hinreichender Verdünnung ein Maximum der Leitungsfähigkeit erreichen und dass der Maximalwerth für alle Säuren, auch für die mehrbasischen, gleich gross ist, wenn derselbe auf die Molekulargewichte bezogen wird. Verfasser erwähnt hieran anknüpfend, dass auch für die Affinitätsgrösse der Säuren, von welcher die Reaktionsgeschwindigkeit abhängt, ein Maximum zu bestehen scheine, wenigstens soweit dieselbe durch die chemische Natur bedingt wird. Es ist ihm nicht gelungen, eine stärkere Säure zu finden, als die Chlorwasserstoffsäure.

Bezüglich der theoretischen Erklärung der aufgefundenen Beziehungen ist der Verfasser bis jetzt noch nicht über das Gebiet unsicherer Hypothesen hinausgekommen. Horstmann.

Ueber die specifischen Volumina der Elemente in flüssigen und festen Körpern von M. Schalfejew (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (1), 679—686). Zur Bestimmung der specifischen Volumina der Halogene und zur gleichzeitigen Prüfung der schon

früher (*diese Berichte* XV, 2209) zur Berechnung der specifischen Volumina des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs aufgestellten Formeln zieht Verfasser von den zahlreichen halogenhaltigen Kohlenstoffverbindungen die genauer erforschten nun gleichfalls in den Bereich seiner Untersuchungen. In den von ihm zu diesem Zwecke zusammengestellten Tabellen giebt er für die verschiedenen organischen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen das specifische Volumen des in denselben enthaltenen Halogens bei bestimmten Temperaturen und zieht dann aus diesen Zusammenstellungen die Schlussfolgerung, dass den Halogenen sowohl in ihren Verbindungen, als auch im freien Zustande folgende specifischen Volumina zukommen: dem Chlor = 21; 24 und 27; dem Brom 24; 27 und 30 (?) und dem Jod 26; 27. Es sind also alle specifischen Volumina der Halogene in ihren Verbindungen Multipla von 3. Als zweite Folgerung führt er aus, dass die Condensationsfähigkeit der in Verbindungen eingehenden Halogene ihren Atomgewichten umgekehrt proportional ist. Das Volumen des Broms wird nur in einigen seiner Verbindungen grösser, während das des Jods in allen seinen Verbindungen zunimmt. Jawein.

Ueber den Maassstab für Temperaturen und über die Molekulargewichte von Berthelot (*Ann. chim. phys.* [6] 4, 84 bis 90). Aus der verschiedenen Ausdehnung der Gase bei sehr hohen Temperaturen und der mit der Temperatur zunehmenden specifischen Wärme ergeben sich wichtige Fragen, die Constitution der Materie betreffend, die vom Verfasser erörtert werden. Ruhemann.

Ueber das Wasserstoffsuperoxyd von Hanriot (*Compt. rend.* 100, 172—175). Destillirt man Wasserstoffsuperoxydlösung bei ca. 3 mm Druck, so ist das Destillat um so reicher an Wasserstoffsuperoxyd, je concentrirter die ursprüngliche Lösung war; die Flüssigkeit im Siedegefäss concentrirt sich unter diesem Druck stärker als unter Atmosphärendruck; sie enthielt 267 Volumen H_2O_2. So lange die Concentration von 150 Volumen nicht überschritten wird, findet bei der Destillation gar keine Zersetzung statt.

Bezüglich der Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds bemerkt Verfasser, dass die Zersetzung durch Hitze keine genauen Resultate liefert, weil der grössere Theil Superoxyd sich der Zersetzung entzieht und bei der Zerlegung mit Mangansuperoxyd constant 0.3 Volumen unzersetzt bleiben. Eigenschaften: reines Wasserstoffsuperoxyd reagirt sauer, sein Dampf riecht der Salpetersäure ähnlich; elektrolysirt man die Lösung, so tritt am positiven Pol reichlich Sauerstoff auf, am negativen entwickelt sich ein nach den Bedingungen wechselndes Gemisch von Sauerstoff mit Wasserstoff. Gabriel.

Ueber das Cobaltsuperoxyd, Co_3O_4, von Alex. Gorgeu (*Compt. rend.* 100, 175 — 177). In ähnlicher Weise wie den Hausmannit (*diese Berichte* XVI, 1364) erhält man messbare, mit Hausmannit nicht isomorphe Quadratoctaëder des Cobaltsuperoxyds, wenn man auf das geschmolzene Chlorür feuchte Luft wirken lässt. Die Bildung des Superoxyds findet am besten bei Kirschrothgluth statt, bei heller Rothgluth geht es allmählich in Oxyd über. Gabriel.

Ueber die Zinkammoniaksulfate und über die Trennung einer lediglich wässrigen Lösung in zwei Schichten von G. André (*Compt. rend.* 100, 241 — 243). Leitet man durch concentrirte, gut gekühlte Zinksulfatlösung Ammoniak, so wird sie immer milchiger und wenn man nun den Ammoniakstrom unterbricht, so scheidet sich die Flüssigkeit in 2 Schichten; selbige bilden beim Durchschütteln eine Emulsion, welche durch Handwärme in eine homogene Flüssigkeit übergeht, aber einige Minuten sich selbst überlassen, wiederum 2 Schichten bildet. Durch fortgesetztes Einleiten von Ammoniak nimmt die untere zu und es fallen kleine, verfilzte, zerfliessliche Nadeln von der Zusammensetzung $ZnSO_4 . 4NH_3 . 3H_2O$ aus. Erwärmt man die Krystalle sammt einer darüber stehenden, homogenen Schicht, so verwandeln sie sich gegen 20° unter Ammoniakabgabe in Oeltropfen, und gegen 36° ist eine einzige homogene Flüssigkeit entstanden. Die eingangs genannte obere Schicht enthält 25.69 pCt. NH_3 und 2.15 pCt. Zn, die untere 22.16 pCt. NH_3 und 13.62 pCt. Zn. Gabriel.

Ueber eine neue Darstellung des Phosphortrifluorids und über die Analyse dieses Gases von H. Moissan (*Compt. rend.* 100, 272—275). Wenn man Fluorarsen unter Ausschluss der Feuchtigkeit in Trichlorphosphor eintröpfelt, so entwickelt sich Phosphortrifluorid: selbiges wird durch ein auf — 15° abgekühltes Rohr geleitet, über Quecksilber aufgefangen, durch Berührung mit etwas Wasser vom beigemischten Chlorphosphor und Fluorarsen befreit und dann mit Schwefelsäure getrocknet. Es raucht nicht an der Luft, wird vom Wasser nur langsam absorbirt, von Chromsäure oder Permanganat sofort zersetzt, bildet mit Sauerstoff ein durch den Induktionsfunken explodirendes Gemisch und giebt, bei Gegenwart von Kiesel erhitzt, Phosphor und Fluorkiesel. Wenn man, um den Phosphor zu bestimmen, das Gas von Alkalilauge absorbiren lässt, die Lösung eindampft und mit Salpetersäure behandelt oder mit Salpeter schmilzt, so erhält man keine guten Resultate; die Analyse wurde daher so ausgeführt, dass man das Gas über Quecksilber auf Rothgluth erhitzte, wobei es Fluorkiesel und Phosphor lieferte: letzterer wurde mit Salpetersäure oxydirt und wie üblich bestimmt. Gabriel.

Analyse eines Chrysotils (faserigen, [illegible]nlichen Serpentins); faserige Kieselsäure, welche durch Einwirkung von Säuren auf Serpentine entsteht von A. Terreil (*Compt. rend.* **100**, 251—253). Die Analyse eines Chrysotils aus Canada führte zu der Formel $6(SiO_2 . MgO)SiO_2 . FeO + 5H_2O$; mit Säuren behandelt, hinterlässt er fast reines Kieselsäurehydrat, $3SiO_2 . H_2O$, welches die feinfaserige Struktur des Minerals beibehält. Auch die Serpentinarten werden bekanntlich durch Säuren zersetzt; die dabei ausgeschiedene Kieselsäure ist nicht gelatinös; sie besitzt die oben erwähnte Eigenschaft. Gabriel.

Ueber die Einwirkung des Zinksulfits und des Chromsulfits auf Manganhydroxyd von G. Scurati Manzoni (*Gazz. chim.* XIV, 359—360). In einer früheren kurzen Notiz (*Gazz. chim.* XIII, 567) hatte Verfasser angegeben, wie man mit Hülfe von Aluminiumsulfit Gewebe, welche mit Kaliumpermanganat behandelt waren, in einer Operation bleichen und mit Beize versehen könnte, indem die schweflige Säure das Manganhydroxyd reducirt (es bildet sich lösliches Mangansulfat) und Aluminiumhydrat ausscheidet. Aehnlich wirken nun auch bei Siedetemperatur die Sulfite des Zinks und des Chroms und hält Verfasser besonders die Anwendung des letzteren für von praktischer Wichtigkeit. Donnstedt.

Ueber die Darstellung der Sulfite des Aluminiums und des Chroms von G. Scurati Manzoni (*Gazz. chim.* XIV, 360—361). Es genügt zur Darstellung dieser Salze eine gepulverte Mischung von Aluminium- oder Chromsulfat in molekularer Menge mit Natriumsulfit mit möglicht wenig Wasser bei 100° zu behandeln, bis beide Salze gelöst sind. Beim Erkalten krystallisirt Natriumsulfat aus und die Sulfite bleiben in Lösung. An Stelle des Chromsulfats kann auch Chromalaun angewandt werden. Donnstedt.

Ueber die Darstellung von Natriumhydrosulfit von G. Scurati Manzoni (*Gazz. chim.* XIV, 361—362). Natriumbisulfit wird selbst in sehr verdünnter Lösung von der Kupferzinkkette von Gladstone-Tribe leicht in Hydrosulfit verwandelt. Donnstedt.

Ueber ein krystallisirtes Ferrisulfat von A. C. Oudemans jr. (*Rec. trav. chim.* III, 331—332). Nach gewöhnlicher Methode dargestelltes, amorphes Ferrisulfat hat sich in schlecht verschlossenem Gefäss aufbewahrt in eine krystallinische, in Wasser schwer lösliche Masse verwandelt, welcher nach einer Analyse die Formel $Fe_2(SO_4)_3 + 10H_2O$ zugeschrieben wird. Donnstedt.

Ueber das Vorkommen von Quecksilber in der käuflichen Schwefelsäure von A. Miropoljskaja (*Prakt. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (I), 689). Verfasserin weist darauf hin, dass die im

Handel vorkommende gewöhnliche Schwefelsäure, ebenso wie auch die rauchende, öfters Spuren von Quecksilber enthalten, welche durch Destilliren sich nicht entfernen lassen. Diese Spuren können nur mit Hülfe der Elektrolyse unter Anwendung einer goldenen Nadel als Anode entdeckt werden. Nach der Elektrolyse der mit 10—15 Theilen Wasser verdünnten Schwefelsäure muss die Nadel mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, im Exsiccator getrocknet und dann in ein dünnes einerseits zugeschmolzenes Glasrohr gebracht werden. Beim Erwärmen des unteren Endes des Rohres sammelt sich dann im oberen Theile das Quecksilber in den charakteristischen Tropfen, die unter dem Mikroskope wahrgenommen werden können. In einer aus reinem Schwefelsäureanhydrid und Wasser dargestellten Säure konnte auf diese Weise kein Quecksilber nachgewiesen werden. Jawein.

Entstehung von Hydroxylamin beim Einwirken von Kaliumnitrit auf hydroschweflige Säure von A. Lidow (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (I), 751). Beim Vermischen wässriger Lösungen von Kaliumnitrit und hydroschwefliger Säure entsteht, nach Lidow, unter reichlicher Ausscheidung farbloser Gase das saure schwefelsaure Hydroxylaminsalz. Um möglichst viel von diesem Salze zu erhalten, muss zu einer möglichst starken Lösung von hydroschwefliger Säure eine verhältnissmässig schwache Lösung von Kaliumnitrit (40 g in 500 ccm Wasser) unter Abkühlung ganz allmählich zugegossen werden. Durch die auf diese Weise erhaltene Lösung leitete Lidow zur Ueberführung der schwefligsauren Salze in schwefelsaure Luft, fällte das Zink mittelst Pottasche, filtrirte, neutralisirte das Filtrat mit Schwefelsäure und trennte dann die erhaltenen schwefelsauren Salze des Kaliums, Ammoniums und Hydroxylamins durch abwechselndes Eindampfen und Krystallisiren. Nach dem Abdampfen der zuletzt übrig gebliebenen Mutterlauge erhielt er endlich gegen 7 g eines Salzes das alle Reaktionen des Hydroxylamins zeigte. Jawein.

Ueber Krystallform und physikalische Eigenschaften des Graphites von Hj. Sjögren (*Öfvers. af kongl. vet. akad. förh.* 1884, H. 4). Verfasser hat Graphit, sowohl natürlichen (aus Ceylon und Finnland) als künstlichen, welcher bei Bereitung von grauem Gusseisen erhalten wurde, einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Hinsichtlich der Krystallform ist er zu folgenden Resultaten gelangt: 1) die Streifen an den Flächen rühren von einer Zwillingsbildung her; 2) die Beschaffenheit dieser Zwillingsbildung, sowie die Aetzfiguren und Wärmeleitung lassen annehmen, dass der Graphit im hexagonalen System krystallisirt. Die geometrischen Eigenschaften sind nicht genügend constant, um einen bestimmten Schluss betreffend die Krystallform zuzulassen. Hjelt.

Neue Mineralien aus Nordmarks Eisengruben in Vermland von L. J. Igelström (*Öfvers af kongl. vet. akad. förh.* 1884, H. 4). Zwei der vom Verfasser beschriebenen neuen Minerale sind wasserhaltige, basische, hauptsächlich Manganoxydul enthaltende Arseniate, sind aber von Allakit deutlich verschieden. Verfasser nennt sie Aimatolit und Aimafibrit. Ein drittes Mineral, welches Verfasser unter dem Namen Manganostibiit beschreibt, hat die Zusammensetzung: $(MnO)_{10}(Sb_2O_5, As_2O_5)$. Hjelt.

Explodirbarkeit des Steinkohlenstaubes von A. Gurlt (*Berg- u. Hüttenmännische Zeitung* 1885, No. 3, p. 21). Verfasser beschreibt Versuche, welche zeigen, dass der Kohlenstaub in ähnlicher Weise, wie das Grubengas, zu den gefährlichsten Explosionen Veranlassung geben kann. Will.

Ein neuer Vorschlag zur Gewinnung von Schwefelwasserstoff von Harry N. Draper (*Chem. News.* 50, 292). Mit Hülfe eines schwachen Luftstroms werden die Dämpfe einer Schwefelammoniumlösung in verdünnte Schwefelsäure geleitet. Die beiden Flüssigkeiten befinden sich in zweihalsigen Flaschen, welche durch Glasröhren mit einander in Verbindung gesetzt sind; das erzeugte Schwefelwasserstoffgas ist mit Luft gemischt. Mylius.

Ein einfacher Apparat, welcher den Studirenden die Bestimmung des Aequivalentes gewisser Elemente gestattet von H. N. Morse und E. H. Reiser (*Americ. Chem. J.* 6, 347). Der Apparat dient zur Bestimmung der Menge Wasserstoff, welche beim Auflösen der Metalle entbunden wird, und besteht in der Hauptsache aus Entwicklungsflasche und Eudiometer. Schertel.

Notiz über die Condensationsvorrichtung in den Fraktionirapparaten von E. Claudon (*Bull. Soc. chim.* 42, 613—617). Vergleichende Versuche mit den Apparaten zur fraktionirten Destillation von Le Bel und Henninger (*diese Berichte* VII, 1084) und von Winssinger (*diese Berichte* XVI, 2640) zeigten, dass mit dem ersteren eine vollständigere Scheidung eines Flüssigkeitsgemenges bewerkstelligt wird, als mit dem von Winssinger construirten, da bei diesem die Dämpfe in der verdichteten Flüssigkeit nicht methodisch gewaschen werden. Verfasser erzielt dies dadurch, dass er einen Kupferdraht spiralförmig um den inneren Kühler rollt und erhält mit dem so abgeänderten Apparate analoge Resultate, wie mit demjenigen von Le Bel und Henninger. Da derselbe jedoch schwer zu reguliren ist, hat Verfasser einen Apparat hergestellt, der dem von Le Bel und Henninger nachgebildet ist. Ruhemann.

Eine veränderte Form der Dr. Hübner'schen Pipett-Bürette von F. Molnár (*Repert. analyt. Chem.* 4, 360—361). Verfasser hat

die Hübner'sche Pipett-Bürette (*diese Berichte* XVII, Ref. 347) in der Weise umconstruirt, dass er statt der Kautschukschläuche als Oeffnungsrohr Glasröhren anwendet. Letztere tragen unten einen Glashahn und unter demselben noch ein kurzes, nach vorwärts rechtwinklig gebogenes Stückchen Rohr, dessen Ende beim Gebrauch mit dem Daumen verschlossen wird. Proskauer.

Graphit-Schmelztiegel von J. C. Booth (*Americ. Journ.* 6, 283—285). Verfasser führt die verschiedenen Fundorte des Graphits an und beschreibt seine Eigenschaften, die ihn zu einem geeigneten Material für die Herstellung von Schmelztiegeln machen. Ruhemann.

Apparate für chemische Laboratorien von J. Walter (*Journ. pr. Chem.* 80, 410—416). Durch Beschreibung und Zeichnung wird ein Apparat erläutert, der als Dampftrockner, Ueberhitzer und Dampferzeuger verwendet werden kann, dabei sehr handlich ist und wenig Platz beansprucht. Schotten.

Organische Chemie.

Ueber Dioxyäthylmethylen und die Darstellung von Methylenchlorid von William H. Greene (*Chem. News* 50, 75). Die bisher noch unbekannten Aethyläther des Methylenglycols hat Verfasser durch Digestion äquivalenter Mengen von Methylenchlorid und Natron mit einem Ueberschuss von Alkohol dargestellt. Das Dioxyäthylmethylen ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 89° (769 mm Druck) und dem specifischen Gewicht 0.851 bei 0°. Das Methylenchlorid wurde durch Reduktion des Chloroforms mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Mischung und fraktionirte Destillation des Rohproduktes gewonnen. Die Ausbeute beträgt etwa 20 pCt. vom angewandten Chloroform. Myllus.

Ueber die Synthese von Trimethylamin und Pyrrhol aus Kohlengas und über die Aufnahme von Wasserstoff durch Zinkstaub von Greville Williams (*Chem. News* 51, 15—16). Verfasser fand, dass auf 100° erhitzter Palladiumbimstein in einem Strom von Leuchtgas sich mit Wasserstoff belädt; bei erhöhter Temperatur wird der Wasserstoff wieder frei und dient nun zur Bildung von Ammoniak und flüchtigen organischen Basen. Ganz ähnlich wirkt Zinkstaub. In

wiederholten Versuchen wurden grosse Mengen von Gas durch Zinkstaub geleitet, welcher in einem Kolben auf 200° erhitzt war. In dem austretenden Gase konnte neben Ammoniak Pyrrhol und Trimethylamin nachgewiesen werden. Letzteres wurde in Salzsäure aufgefangen, vom Ammoniak befreit und als Platinsalz analysirt. Es steht noch nicht fest, aus welchen Stoffen im Leuchtgas die Basen gebildet werden.

Mylius.

Absoluter Alkohol von Squibb (*Chem. News* 51, 7—10, 21—22, 33—35). Die sehr ausführliche Abhandlung bespricht das specifische Gewicht des Alkohols, welches von sehr verschiedenen Forschern, am eingehendsten von Mendelejeff zu 0.79367 (bei 15° vergl. mit Wasser von 4°) bestimmt worden ist. Von praktischen Gesichtspunkten ausgehend unternahm Verfasser eine Erneuerung der Bestimmung. Als Entwässerungsmittel kam Aetzkalk in Anwendung, womit der Alkohol an drei aufeinander folgenden Tagen jedesmal mehrere Stunden lang mittelst einer besonderen Vorrichtung geschüttelt wurde. Die Destillation geschah nach der Trennung des Alkohols vom Kalk durch Filtration bei Luftabschluss. Das specifische Gewicht des Alkohols wurde bei 15° (bezogen auf Wasser von 4°, mit Correktion für die Ausdehnung des Glases) gefunden zu 0.79326. Eine Tabelle enthält die specifischen Gewichte verschieden starken Weingeistes von 100 bis 40 pCt. bei 4°, 15°, 15.6°, 25°, bezogen auf Wasser von 4° und von 15.6°. Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass es bis jetzt kein Mittel giebt, einen Wassergehalt von ungefähr $^1/_{10}$ pCt. im Alkohol zu entdecken.

Mylius.

Untersuchung des Reaktionsprodukts von Allyljodid und Zink auf Epichlorhydrin von M. Lopatkin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (I), 732—740). Zur Darstellung des in der vorläufigen Mittheilung (*diese Berichte* 1883, Ref. 8) erwähnten Chloralkohols wurde ein Gemisch von Epichlorhydrin (150 g) und Allyljodid (273 g) tropfenweise zu dem in einer Retorte befindlichen Zink unter Abkühlung mittelst Eiswasser zugegossen. Das nach der ziemlich heftig verlaufenden Reaktion erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit Wasser behandelt, destillirt und das übergegangene gelbliche Oel durch Fraktioniren in folgende 6 Antheile geschieden: bis zu 100°, von 100 bis 150°, von 150 bis 170° (ganz unbedeutend), von 170 bis 190°, von 190 bis 200° (unbedeutend) und von 200 bis 240°. Die drei letzteren erwiesen sich als jodhaltig. Zur Entfernung des Jods wurden die beiden über 190° siedenden Antheile, die ziemlich viel Jod enthielten, über Chlorsilber abdestillirt und, da hierbei niedriger siedende Antheile übergingen, das Abdestilliren über Chlorsilber so lange fortgesetzt, bis endlich ein vollkommen jodfreies, zwischen 170—190° übergehendes Destillat erhalten wurde, das dann mit dem früher erwähnten Antheile

170—190° vereinigt und nochmals fraktionirt wurde. Der bei 183 bis 187° aufgesammelte Chloralkohol gab bei der Verbrennung Resultate, die der Formel $C_6H_{11}ClO$ entsprachen. Auch die mittelst Glühen mit Kalk ausgeführte Chlorbestimmung führte zu dieser Formel, während nach der Methode von Carius zu niedrige Resultate erhalten wurden (Kekulé und Strecker, *Ann. Chem.* 223, 184). Die Dampfdichte wurde = 4.55 und 4.53 gefunden; die Theorie erfordert 4.65. In Wasser ist der leicht bewegliche, einen scharfen Geruch besitzende Alkohol unlöslich. Die gelbliche Färbung desselben wird namentlich unter dem Einflusse des Lichtes bald ganz dunkel. Das specifische Gewicht bei 4° ist 1.03031. Seinem Lichtbrechungsvermögen nach zu urtheilen, muss der Alkohol eine doppelte Bindung enthalten. Das Bromid $C_6H_{11}ClOBr_2$ entsteht als eine dicke, dunkelfarbige Flüssigkeit beim Stehen einer Lösung des Alkohols in Aether mit Brom unter einer Kuppel über Schwefelsäure. Beim Erhitzen des Alkohols (1 Molekül) mit Essigsäureanhydrid ($1^1/_2$ Molekül) im Rohre bis 135° bildet sich der leicht bewegliche, farblose Ester $C_6H_{10}(C_2H_3O)ClO$, der bei 203—207° siedet. Die Oxydation wurde in der Weise ausgeführt, dass zu der Mischung von $K_2Cr_2O_7$ (30 g), H_2SO_4 (47 g) und Wasser (580 g) vorsichtig 10 g des Chloralkohols gegossen und dann eine Woche lang bis zum Erscheinen der grünen Färbung stehen gelassen wurde. Die grüne Lösung wurde mit Aether ausgezogen und aus der hierbei in den Aether übergegangenen Säure weiterhin das Barium- und Natriumsalz dargestellt und analysirt. Dieselben erwiesen sich als Salze der Chloroxyisovaleriansäure $C_5H_9ClO_3$. Aus dem Mitgetheilten schliesst nun Lopatkin, dass beim Einwirken von Allyljodid und Zink auf das Epichlorhydrin zuerst eine zinkorganische Verbindung von der Zusammensetzung $CH_2Cl.CH(OZnJ).CH_2.C_3H_5$ oder $CH_2Cl.CH(C_3H_5).CH_2.OZnJ$ entsteht, die dann durch Wasser in den Chloralkohol $CH_2Cl.CHOH.CH_2.C_3H_5$ oder $CH_2Cl.CH(C_3H_5)CH_2OH$ übergeht. Jaweln.

Untersuchung des isopropylirten Allyldimethylcarbinols und dessen Methyläthers von N. Kononowitsch (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (I), 741—751). Zur genaueren Feststellung der Natur des bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols entstehenden Nebenprodukts, das von Dijew (*diese Berichte* 1883, 960) als ein ungesättigter einwerthiger Alkohol angesehen und dem von Putochin (*diese Berichte* 1883, 2284) die Strukturformel des isopropylirten Allyldimethylcarbinols gegeben worden ist, suchte Kononowitsch zuerst, jedoch vergeblich, den Essigester darzustellen. Den Methyläther dagegen erhielt er aus dem Natriumalkoholate des fraglichen Alkohols, welcher zu diesem Zwecke in Aether gelöst mit metallischem Natrium behandelt worden war Das krystallinische Alkoholat wurde mit

Methyljodid schwach erwärmt, das Reaktionsprodukt dann abdestillirt, mit Natrium behandelt und fraktionirt. Der auf diese Weise erhaltene Aether des isopropylirten Allyldimethylcarbinols $C_9H_{17}OCH_3$ stellte eine angenehm riechende, farblose, bei 169—172° übergehende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0.8027 bei 4° dar. Aus der Bestimmung seines Lichtbrechungsvermögens muss auf eine doppelte Bindung geschlossen werden, was auch durch das Verhalten des Aethers zu Brom bestätigt wird. Bei der Oxydation mit dem Chromsäuregemisch, bei welcher letzteres mit dem Aether erst bei Zimmertemperatur mehrere Tage lang stehen gelassen und dann erwärmt wurde, konnten in den flüchtigen Oxydationsprodukten hauptsächlich Isobuttersäure und Essigsäure nachgewiesen werden. Dasselbe Resultat ergab die Oxydation des Aethers mittelst Kaliumpermanganat, von welchem 2 und 4procentige Lösungen in der Art angewandt wurden, dass auf 1 Molekül des Aethers 4 resp. 8 Atome Sauerstoff kämen (unter der Annahme, das $2KMnO_4 = 3O$ abgeben). Von nicht flüchtigen Säuren entstanden hierbei Oxalsäure und eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_3$, die wohl als Oxyvaleriansäure, in welcher der Wasserstoff des Hydroxyls durch Methyl ersetzt ist, d. h. als Metoxyvaleriansäure anzusehen ist. Diese Säure bildet einen nicht krystallisirbaren Syrup und scheidet sich aus ihrer wässrigen Lösung als eine glasige Masse und aus einer Lösung in gewöhnlichem Alkohol als glänzende Kruste aus. Auf diese Oxydationsversuche gestützt, schreibt Kononowitsch dem Aether des isopropylirten Allyldimethylcarbinols die Strukturformel: $(CH_3)_2 . C(OCH_3)CH_2 . CH:CH . CH(CH_3)_2$ und dem Alkohol selbst die Formel: $(CH_3)_2C(OH)CH_2 . CH:CH . CH(CH_3)_2$ zu. Dieser Alkohol muss also bei der Oxydation Isobutter- und Oxyvaleriansäure geben. Die erstere Säure ist auch in der That beim Oxydiren des Isopropylallyldimethylcarbinols durch das Chromsäuregemisch (39 g $K_2Cr_2O_7$, 49 g H_2SO_4 und 117 g H_2O auf 14 g des Alkohols) neben Essigsäure erhalten worden. Was dagegen die bei der Oxydation entstandenen nicht flüchtigen Säuren anbetrifft, so konnte hierüber noch kein bestimmter Schluss gezogen werden. Jawein.

Ueber das Additionsprodukt des Methylamins zur β-Methylglycidsäure von N. Zelinsky (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (1), 687—688). Wird reine, nach der Methode von Melikow (*diese Berichte* XVI, 1268) dargestellte β-Methylglycidsäure mit einer bei 0° gesättigten wässrigen Lösung von Methylamin in zugeschmolzenen Röhren bei 100° mehrere Stunden lang erwärmt, so erhält man nach dem Eindampfen des Reaktionsproduktes auf dem Wasserbade eine krystallinische Masse einer Amidosäure, zu deren Reindarstellung diese Masse wieder in Wasser gelöst, mit Bleioxyd behandelt und

dann das Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die Analyse der in Wasser umkrystallisirten Säure führten zur Formel $C_5H_{11}NO_3$. Nach der Analogie mit der Einwirkung des Ammoniaks auf die β-Methylglycidsäure zu urtheilen, muss die erhaltene Amidosäure Methylamidooxybuttersäure sein. 1 Th. dieser Säure löste sich in 1.8 Th. Wasser bei 12°. Die Lösung besass einen süssen Geschmack. Jawein.

Ueber die Bildung von Tetramethylammoniumnitrat von E. Duvillier und H. Malbot (*Compt. rend.* **100**, 177—178). Wenn man 1 Mol. wässriges Ammoniak mit 1 Mol. Methylnitrat auf 100° erhitzt oder 6 Wochen stehen lässt, so enthält das Reaktionsgemisch auf 10 Th. Ammoniak, 6 Th. Tetramethylammoniumoxyd, 13 Th. Methylamin und 1 Th. Di- und Trimethylamin. Wässriges Ammoniak wirkt also ähnlich dem gasförmigen (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 44). Gabriel.

Studium über die normale Cyansäure und ihre Derivate von E. Mulder (*Rec. trav. chim.* III, 287—309). Verfasser giebt als Fortsetzung seiner früheren Arbeiten (*diese Berichte* XV, 69, XVI, 390 und 2763) in ausführlicher Darlegung eine grosse Reihe von Versuchen, deren wichtigste Resultate folgendermaassen zusammengefasst werden. — Das aus Natriumalkoholat und Bromcyan dargestellte und durch Stehen im Exsiccator von Alkohol und der amidirten Verbindung befreite Rohprodukt ist nicht als chemisch reiner Körper zu betrachten, es verhält sich im Allgemeinen wie der Körper von Cloëz. — Thiocarbaminsaures Aethyl $NH_2.CS.OC_2H_5$ scheint mit Quecksilberoxyd und Bromwasser weder Cyanat noch Cyanurat zu bilden. Durch Verseifen des von Alkohol und amidirter Verbindung befreiten Rohproduktes erhält man kein Kaliumcyanat. Das normale Aethylcyanat ist leicht in Form krystallwasserhaltiger Nadeln zu gewinnen, wenn man die amidirte Verbindung des Rohproduktes im Exsiccator krystallisiren lässt, den flüssigen Theil in Wasser löst und die Lösung auf 0° abkühlt. Hofmann's Monoamidoverbindung des normal-cyanursauren Aethyls entsteht leicht bei der Einwirkung von Ammoniak auf normal-cyanursaures Aethyl bei gewöhnlicher Temperatur. Der Körper verbindet sich mit Brom und Aetzsublimat und ist als ein Derivat der normalen Cyanursäure

$$(3NC.3OH):3NC.2OC_2H_5.NH_2$$

oder einer anderen Cyanursäure

$$(2NC.2OH.CO.NH):2NC.2OC_2H_5.C.NH.NH$$

zu betrachten. — Die amidirte Verbindung des Rohprodukts scheint nicht mit diesem Körper identisch zu sein. Für das feste Chlor- und Bromcyan sind die Formeln 3N3CCl und 3N3CBr anzunehmen. Der Theorie nach können in freiem Zustande oder in der Form der

Aether vier Cyansäuren bestehen, von denen zwei bekannt, nämlich

$$3CN3OH \text{ und } 3CO3NH$$

und zwei unbekannt sind, nämlich

$$2CN.2OH.CO.NH \text{ und } CN.OH.2CO.2NH.$$

Dennstedt.

Ueber die Condensation von Acetessigäther mit den Amiden der Fettreihe in Gegenwart von geschmolzenem Chlorzink von F. Canzoneri und G. Spica (*Gazz. chim.* XIV, 448—453).

I. Acetamid und Acetessigäther mit $ZnCl_2$. Hantzsch (*Ann.* 215, 26), welcher kein wasserentziehendes Mittel anwendet, hat gefunden, dass Acetamid und Acetessigäther selbst beim starken Erhitzen kein Condensationsprodukt geben. Die Verfasser finden, dass bei Anwendung von Chlorzink bei 120° Reaktion unter starker Kohlensäureentwicklung, durch welche die Röhren meist gesprengt werden, stattfindet. Sie wollen auf diesen Versuch später zurückkommen.

II. Formamid (5 g) und Acetessigäther (30 g) mit Chlorzink (30 g) während 12 Stunden auf 100° im geschlossenen Rohr erwärmt. Es zeigt sich in den Röhren starker Druck durch CO_2. Aus dem salzsauren Extrakt der Reaktionsmasse werden Basen erhalten, welche von 240—300° destillirten; Hauptmenge zwischen 250—300°, indem das Thermometer gegen 260° einige Zeit constant bleibt. Die letzten Portionen erstarren. — Aus den Analysen schliessen die Verfasser, dass in der zwischen 240—270° siedenden Fraktion neben dem Lutidindicarbonsäureäther hauptsächlich Lutidinmonocarbonsäureäther enthalten sei, und zwar der Letztere durch Kohlensäureabspaltung aus dem Ersteren gebildet. Der Lutidindicarbonsäureäther würde nach der Gleichung

$$2C_6H_{10}O_3 + CHONH_2 - 3H_2O = C_{13}H_{17}NO_4$$

entstanden sein. — Aus den vereinigten Fraktionen von 240—270° wird durch Verseifen mit alkoholischem Kali und Behandeln mit Salzsäure das Chlorhydrat der Säure

$$C_5H_2.COOH.N(CH_3)_2.HCl + H_2O$$

in bei 220° schmelzenden durchsichtigen Rhomboëdern, welche an der Luft verwittern und aus ihm das Chloroplatinat

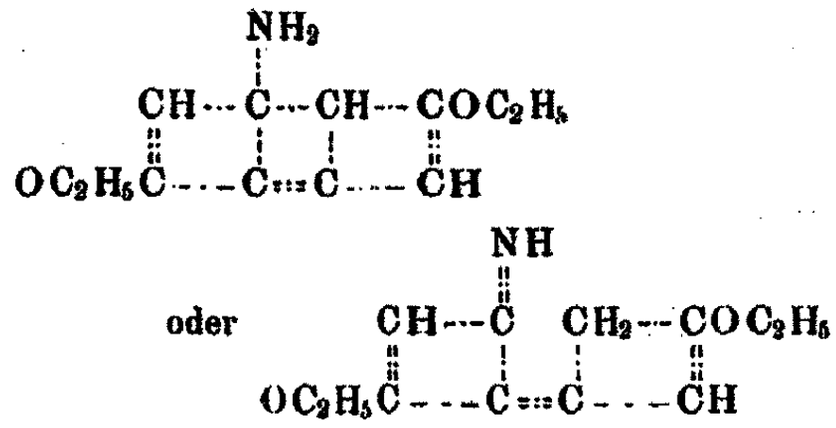
$$[C_5H_2N(CH_3)_2.COOH.HCl]_2PtCl_4$$

dargestellt. Die freie Säure wurde aus dem Silbersalz mit Schwefelwasserstoff in Form leicht löslicher seidenartiger Nadeln, welche gegen 120° (?) schmelzen, aber nur in geringer Quantität gewonnen. Der gegen 300° siedende, fest werdende Theil der Reaktionsmasse, kann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden und stellt dann feine bei 78—80° schmelzende Nadeln dar. Nach

der Analyse käme ihm die Zusammensetzung $C_{12}H_{15}NO_2$ zu, und wäre er entstanden nach der Gleichung

$$2\,C_6H_{10}O_3 + NH_3 - 4\,H_2O = C_{12}H_{15}NO_2$$

und von einer der folgenden Constitutionsformeln



oder

nämlich Dioxyäthylditetrolamid oder Dioxyäthylditetrolimid s. a. Duisberg (*Ann.* **218**, 166) und Precht (*diese Berichte* XI, 1193) und Canzoneri und Spica vorige Referate. Der bei 78—80° schmelzende Körper entsteht nur in geringer Quantität, bildet ein schön krystallisirendes Chlorhydrat und ein bei 195—196° schmelzendes Platindoppelsalz. Dennstedt.

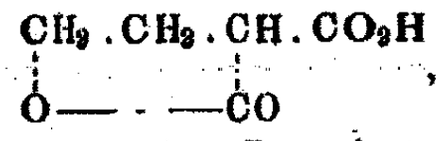
Ueber Lactone und Lactonsäuren von Rudolf Fittig (*Ann.* **227**, 1—48). Fortsetzung (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 26).

6. Ueber die Camphansäure von Leo Woringer (p. 1—12; vergl. Wreden, *Ann.* **168**, 330). Camphersäureanhydrid (10 g) wird durch Brom (15 g) im geschlossenen Rohr bei 100°, schneller bei 130° in Bromcamphersäureanhydrid, $(C_8H_{13}Br)^{II}.(CO)_2O$, verwandelt, welches aus Chloroform in rhombischen Krystallen anschiesst ($a:b:c = 0.8366:1:0.5766$; Formen: ∞P, $+\frac{P}{2}$, $\infty P\breve{\infty}$, $-\frac{P}{2}$) und durch Kochen mit Wasser in Camphansäure, $CO_2H.C_8H_{13}\left\{\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}\right\}$, übergeht. Letztere entsteht auch ziemlich reichlich, wenn man Camphersäure (10 g) mit Brom (12 g) auf 120° erhitzt; daneben treten, mit Wasserdampf flüchtig, Lauronolsäure, Campholacton u. s. w. (siehe unten) auf. Die Camphansäure krystallisirt monosymmetrisch ($a:b:c = 1.2723$; $1:1.522$; $\beta = 66°\,34'$; Formen; ∞P, $_oP$, $\infty P\overline{\infty}$, $^1/_3\,P\infty$, $+P\infty$), schmilzt bei 200°, ihr Baryumsalz, $(C_{10}H_{13}O_4)_2Ba + 3^1/_2\,H_2O$, bildet grosse Krystalle. Durch wiederholte Destillation zerfällt sie vollständig in Kohlensäure, Campholacton, $C_8H_{14}\left\{\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}\right\}$, und Lauronolsäure, $C_{18}H_{13}.CO_2H$; beide Körper lassen sich auch sehr gut durch mehrstündiges Erhitzen (200°) von camphansaurem Baryum mit einer zur Lösung unzureichenden

Menge Wasser bereiten. Die Lauronolsäure ist ein farbloses, leicht in Aether, ziemlich in Wasser lösliches Oel, welches zum kleinen Theil beim Stehen, in höherem Grade beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und völlig durch gesättigte Bromwasserstoffsäure (unter intermediärer Bildung eines leicht zerfallenden Bromwasserstoffadditionsproduktes) in das isomere Campholacton übergeht. Das lauronolsaure Calcium, $(C_8H_{13}CO_2)_2Ca + 3H_2O$, scheidet sich in verzweigten Nädelchen ab, das Silbersalz ist wasserfrei. Das Campholacton wird gereinigt, indem man es mit Baryumhydroxyd löst, den Baryumüberschuss mit Kohlensäure fällt, das Filtrat mit Aether auszieht, dann mit Salzsäure fällt, mit Wasser destillirt, das Destillat mit etwas Soda alkalisch macht und dann mit Aether extrahirt; letzterer hinterlässt ein Oel, welches nach dem Erstarren feine, bei 50° schmelzende Nädelchen bildet, anscheinend unzersetzt bei 230—235° siedet und campherähnlich riecht. Aus seinen Lösungen wird es durch Kaliumcarbonat vollständig ausgeschieden.

Oxysäure, $C_8H_{14}.(OH).(COOH)$: Wird die eingeengte Lösung des Baryumsalzes aus dem Lacton gekühlt und mit Salzsäure versetzt, so fällt ein zu Nädelchen erstarrendes Oel aus, welches mit Salzsäure erwärmt, quantitativ in das Lacton übergeht; das Baryumsalz, $(C_8H_{14}.OH.CO_2)_2Ba$, bildet, eingedampft, amorphe Massen. — Neben Lauronolsäure und Campholacton entsteht eine kleine Menge braunen Oels, welches inconstant bis über 300° siedet: Wreden's Kohlenwasserstoff, C_8H_{14}, wurde nicht beobachtet. Gabriel.

7. Synthese einer mit der Itaconsäure isomeren Säure, Vinaconsäure von Friedrich Röder (p. 13—25). Die wichtigsten Punkte dieser Untersuchung sind bereits früher (*diese Berichte* XVI, 372 und 2592) mitgetheilt. Nachzutragen ist, dass die durch Einwirkung von Natriummalonsäureäther auf Aethylenbromid entstehende Vinaconsäure (Vinylmalonsäure, $CH_2:CH.CH(CO_2H)_2$) von der gleichzeitig auftretenden Malonsäure durch Lösen in Chloroform getrennt wird; ihr neutrales Baryumsalz (aus dem Ammoniumsalz und Chlorbaryum) ist wasserfrei, das saure (aus der Säure und Baryumcarbonat) hat die Formel $(C_5H_5O_4)_2Ba + 4H_2O$ und bildet grosse Prismen; das neutrale Silbersalz tritt in kleinen Kryställchen, das saure in langen Nadeln auf. — Oxyäthylmalonsaures Baryum, $C_5H_6O_5Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, durch Kochen von Carbobutyrolactonsäure mit Baryumhydrat entstehend, scheidet sich in verfilzten Krystallaggregaten ab; das Silbersalz bildet kleine, wasserfreie Kryställchen. Die Vinaconsäure geht, wenn man sie mit einer Mischung gleicher Volume Schwefelsäure und Wasser 1 bis 2 Minuten kocht, in die isomere Carbobutyrolactonsäure,



, über. Die bei der Destillation der Vinaconsäure neben Butyrolacton entstehende, mit der Crotonsäure isomere Säure bildet ein Calciumsalz, $(C_4H_5O_2)_2Ca + 6H_2O$, in hübschen Nadeln, ein ebenfalls leicht lösliches, krystallinisches Baryumsalz, $(C_4H_5O_2)Ba + 2H_2O$, und ein wasserfreies Silbersalz. Gabriel.

8. Constitution der Vinaconsäure von R. Fittig (p. 25—31). Verfasser wendet sich gegen Perkin jr., welcher die Vinaconsäure als Trimethylendicarbonsäure und die daraus entstehende einbasische Säure als Trimethylenmonocarbonsäure auffasst (*diese Berichte* XVII, 54 und 323). Verfasser stellt die Möglichkeit, dass diese Formeln richtig sind, nicht in Abrede, glaubt aber doch, dass die Auffassung der Vinaconsäure als Vinylmalonsäure mit den Thatsachen besser harmonirt. Gabriel.

9. Ueber die α- und β-Hydropiperinsäure von Ludwig Weinstein (p. 31—48). 1) α-Hydropiperinsäure wurde nach Fittig und Buri (*Ann.* 216, 171) bereitet, indem man 30 g Piperinsäure mit 300 g heissen Wassers übergoss, Aetzkali bis zur Lösung zusetzte und nach dem Erwärmen Natriumamalgam in kleinen Stücken unter Absättigung der auftretenden Alkalinität hinzufügte; die nach 16 — 20stündiger Reduktion durch Salzsäure abgeschiedene Säure bildet ein erstarrendes Oel, wird abgepresst, in Chloroform gelöst, die Lösung mit Ligroïn versetzt, filtrirt und dann verdunsten gelassen: es scheidet sich α-Hydropiperinsäure vom Schmelzpunkt 78° aus; selbige geht durch Brom in die bei 140° schmelzende Dibrompiperhydronsäure, $C_{12}H_{12}Br_2O_4$, über. Löst man letztere in 10 Theilen Wasser und 1 Theil Natriumcarbonat, kocht die Lösung auf und säuert sie darnach an, so fällt resp. lässt sich mit Aether extrahiren Piperoketonsäure, $C_{12}H_{12}O_5$, welche aus Schwefelkohlenstoff in bei 84° schmelzenden, verfilzten Nadeln anschiesst, sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, wenig in Ligroïn, leichter in heissem als kaltem Wasser löst, ein strahlig krystallinisches Calciumsalz, $(C_{12}H_{11}O_5)_2Ca$, und ein flockiges Silbersalz, $C_{12}H_{11}O_5Ag$, bildet; ihr Aethyläther ist ölförmig. Piperhydrolacton, $C_{12}H_{12}O_4$, erhält man als ein Oel, wenn 5 g Ketonsäure mit 50 g Wasser erwärmt und dann allmählich mit dem 10fachen der theoretischen Menge Natriumamalgams versetzt werden: die Flüssigkeit wird nach beendeter Reaktion angesäuert, gekocht, mit Soda deutlich alkalisch gemacht, 5 — 6 mal mit Aether extrahirt und die Extrakte verdunstet. Das Lacton liefert durch Kochen mit Barytlösung oxypiperhydronsaures Baryum, $(C_{12}H_{13}O_5)_2Ba$, als glasige Masse; das Silbersalz wird in Flocken erhalten. Die aus dem Baryumsalz

durch die berechnete Menge Salzsäure abgeschiedene Oxypiperhydronsäure, $C_{12}H_{14}O_5$, stellt, aus Aether-Ligroïn umkrystallisirt, bei 95° schmelzende Krystalle dar, welche langsam im Exsiccator und schnell beim Kochen mit Wasser in das Lacton übergehen; selbiges ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff schwer löslich. 2) β-Hydropiperinsäure vom Schmelzpunkt 131° wurde nach Buri durch Natronlauge aus der α-Säure bereitet. Die aus der β-Säure erhältliche Brom-β-hydropiperinsäure (Schmelzpunkt 171°) bildet ein schön krystallisirendes, wasserfreies Calciumsalz; oxydirt man sie, in Wasser (50 Theile) und Natron gelöst, mit Kaliumpermanganat (1 Theil in 2procentiger Lösung) und destillirt mit Wasserdampf, so geht Brompiperonal (Schmelzpunkt 129°) über, und aus dem Destillationsrückstand wird ein Säuregemisch ausgefällt, welches, mit Aether behandelt, Brompiperonylsäure (Schmelzpunkt 204°) hinterlässt, während eine bei 139.6° schmelzende Säure in Lösung geht. Letztere (sie entsteht in grösserer Menge, wenn man 1 Theil Brom-β-hydropiperinsäure mit 2 Theilen Mangansalz in stark alkalischer Lösung oxydirt) wird Brompiperopropionsäure, $C_{10}H_9BrO_4$, genannt, bildet wenig in Wasser, leicht in Aether und Alkohol lösliche, monosymmetrische Nadeln und giebt ein feinnadliges Calciumsalz, $(C_{10}H_8BrO_4)_2Ca$. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung

$$C_{12}H_{11}BrO_4 + O_4 = C_{10}H_9BrO_4 + C_2H_2O_4;$$

in der That war keine andere organische Säure als Oxalsäure nachweisbar. Als wahrscheinliche Formeln der beschriebenen Verbindungen werden aufgestellt:

α-Säure, $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3 . CH_2 . CH:CH . CH_2 . CO_2H$,

Piperoketonsäure, $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2H$,

Piperhydrolacton, $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3 . CH_2CH . CH_2 . CH_2 . CO$, (O)

β-Hydropiperinsäure, $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CH:CH . CO_2H$,

Brompiperopropionsäure, $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2Br . CH_2 . CH_2COOH$.

Gabriel.

Ueber Oxyphosphinsäuren von Wilhelm Fossek (*Monatsh. f. Chem.* 5, 627—642). Bei Fortsetzung früher (*diese Berichte* XVII, 204) erwähnter Versuche findet Verfasser, dass die durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Aldehyde gebildeten Verbindungen den Phosphinsäuren nahestehen; er bezeichnet sie daher als Oxyphosphinsäuren. Zu ihrer Darstellung lässt man in 4 Moleküle des be-

treffenden Aldehydes nach und nach unter guter Kühlung 1 Molekül Phosphortrichlorid fliessen, wobei ein öliges, nicht charakterisirbares Zwischenprodukt entsteht, welches in die ca. 20fache Wassermenge gegossen wird, wobei Salzsäure und die Oxyphosphinsäure in Lösung geht, während sich ca. $^2/_3$ des angewandten Aldehydes an die Oberfläche begiebt. Die Oxyphosphinsäure bleibt nach Verdunsten der wässrigen Schicht in Krystallen zurück (80 pCt. der theoretischen Ausbeute; 1 Aldehyd auf 1 Phosphortrichlorid gerechnet); sie ist fast unlöslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig und Wasser, nicht flüchtig mit Wasserdampf und reducirt weder Fehling'sche noch Silberlösung. Die, wie angegeben, aus Valeraldehyd bereitete Oxyisoamylphosphinsäure, $C_5H_{13}PO_4$, bildet monosymmetrische, sechsseitige Täfelchen oder Schuppen vom Schmelzpunkt 183—184°. Das saure Bariumsalz, $(C_5H_{12}PO_4)_2Ba$, bildet Sternchen, das neutrale, $C_5H_{11}PO_4Ba + 2H_2O$, ist körnig krystallinisch und in heissem Wasser weniger löslich, als in kaltem. Aehnlich verhalten sich die Calciumsalze. Das Blei- und Silbersalz haben die Formel $C_5H_{11}PO_4Pb$ resp. $C_5H_{11}PO_4Ag_2$. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (3 Moleküle) auf die Säure (1 Molekül) erhält man ein zwischen 134—140° unter 22 mm Druck siedendes Oel, dessen Chlorgehalt auf die Formel $C_5H_{10}POCl_3$ deutet: die Säure scheint somit 3 Hydroxyle zu enthalten. Sie zerfällt durch Kaliumpermanganat leicht und, wie es scheint, vollständig in Aldehyd und phosphorige Säure, und zerlegt sich ebenso bei der trockenen Destillation, indem Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure, die Zersetzungsprodukte der phosphorigen Säure, auftreten. Angesichts der Beständigkeit gegen Alkali und Säuren scheint für die Oxyisoamylphosphinsäure die Formel $C_4H_9 . \underset{\text{V}}{CH(OH)} . O . \overset{\text{III}}{P}(OH)_2$ ausgeschlossen, sie wird vielmehr $C_4H_9 . CH(OH) . PO(OH)_2$ formulirt. — Oxyisobutylphosphinsäure vom Schmelzpunkt 168—169° aus Isobutyraldehyd, krystallisirt im rhombischen System. (a:b:c = 0.9715:1:3.9383; Formen 100, 001, 101, 111, 122.) Gabriel.

Ueber die grünen Ferrocyanüre oder Glaukoferrocyanüre von A. Étard und G. Bémont (*Compt. rend.* 100, 275—277). Wird eine Lösung von gleichen Theilen Salmiak und Kaliumferrocyanür 24 Stunden lang auf dem Wasserbad verdunstet unter Erneuerung des verdampfenden Wassers, so scheidet sich ein grünes Pulver aus, welches über Phosphorsäure getrocknet die Formel $C_{20}N_{25}H_{24}Fe_6K_2O$ aufweist; selbige wird in den Ausdruck: $3(FeCy_6Fe'')K_2(NH_4)_5(CNH)_2H_2O$ umgestaltet: durch Alkali fällt nämlich die Hälfte des Eisens als Oxyd, die andere geht in Ferrocyanid über, und es entweichen $5NH_3$; ferner sind 1.7 pCt. Wasser nachweisbar. Dies Glaukoferrocyanür ver-

liert im Vacuum bei 440° 25.2 pCt. an CN_2H_4, CNH, H_2O und H, indem es einen chamoisfarbenen, unlöslichen Rückstand $(FeCy_6Fe_2)_2 . 2KCy$ hinterlässt, welcher durch Bromwasser oder feuchte Luft oxydirt eine blaue Verbindung $(FeCy_6)_2Fe_2 . 8H_2O$ liefert, während das Glaukosalz durch Bromwasser in eine dem Turnbullblau ähnliche Substanz, $C_{11}N_{14}H_7Fe_4$, $4H_2O$, übergeht. Gabriel.

Ueber Chromocyankalium und Chromocyanwasserstoffsäure von H. Moissan (*Ann. chim. phys.* [6] 4, 136—144). Dem bereits in *diesen Berichten* XV, 243, Mitgetheilten ist noch hinzuzufügen, dass man das Chromocyankalium auch erhalten kann durch Erhitzen eines Gemenges von Kaliumcarbonat und getrocknetem Blut mit fein vertheiltem Chrom bei Luftabschluss. Durch Ausziehen mit Wasser, Sättigen des Filtrats mit Kohlensäure und Eindampfen gewinnt man ein Gemenge von Chromocyankalium und Kaliumcarbonat. Ausserdem entsteht das Salz bei der Behandlung einer Lösung von Cyankalium mit Chromochlorid in einer Kohlensäure-Atmosphäre und beim Erhitzen von Chrom mit einer concentrirten Cyankaliumlösung im Einschlussrohr auf 125°. Das reine Chromocyankalium wird auch erhalten bei der Einwirkung von Chromocarbonat auf Cyankalium: $6KCy + CrCO_3 = K_2CO_3 + K_4CrCy_6$. Setzt man zu einer abgekühlten concentrirten Lösung von Chromocyankalium verdünnte Schwefelsäure, so bildet sich ein weisser, sehr unbeständiger, in Wasser löslicher und nach Blausäure riechender Niederschlag von Chromocyanwasserstoffsäure, die sich leichter zersetzt als die Ferrocyanwasserstoffsäure. Ruhemann.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Jodcyan von E. Gossin (*Bull. soc. chim.* 48, 98). Verfasser hat gefunden, dass die concentrirte Schwefelsäure auch in der Kälte auf Jodcyan unter Abscheidung von Jod einwirkt. Ruhemann.

Ueber die Bedeutung der polarimetrischen Versuche mit der Lösung von Baumwolle in Cuprammonium; polarimetrische Prüfungen dieses Reagens von A. Béchamp (*Compt. rend.* 100, 279—282). Ammoniakalische Kupferlösung ist nach des Verfassers Versuchen optisch activ und zwar dreht sie unbegreiflicher Weise bald rechts, bald links. Die kupferammoniakalische Baumwollelösung (vergl. Levallois, *diese Berichte* XVIII, Ref. 64) verdankt dem Lösungsmittel ihre Activität, welche durch die Baumwolle modificirt ist, in ähnlicher Weise, wie auch in anderen Fällen inactive Stoffe das Drehungsvermögen activer Stoffe beeinflussen. Gabriel.

Ein eigenthümlicher Fall katalytischer Wirkung von Lorin (*Compt. rend.* 100, 282—284). Verfasser bespricht die Rolle der Formine bei der Bildung der Ameisensäure aus Glycerin und Oxalsäure (vergl. *diese Berichte* XIV, 1709, XV, 249, 928). Nach seinen Beob-

achtungen lässt sich das Diformin des Glycerins in ein Triformin, allerdings nicht vollständig, verwandeln (vergl. dagegen van Romburgh, *diese Berichte* XIV, 2827, XVI, 393). Gabriel.

Ueber den aus Agar-Agar entstehenden Zucker, über eine neue Säure aus der Arabinose nebst dem Versuch einer Classification der gallertbildenden Kohlehydrate nach den aus ihnen entstehenden Zuckerarten von R. W. Bauer (*Journ. pr. Chem.* 30, 367—388). Aus Agar-Agar wurde durch Extraction mit heissem Wasser und Fällen mit Alkohol ein Kohlehydrat gewonnen, welches mit dem Galaktin Muntz's (*diese Berichte* XV, 937) chemisch nahe verwandt, aber nicht vollkommen identisch ist. Bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure geht es in Lactose über, die von Brom und Silberoxyd zu Lactonsäure oxydirt wird (Barth und Hlasiwetz, *Ann.* 122, 96), während die Arabinose aus Kirschgummi (*Chem. Centralblatt*, 1877, 732) bei der gleichen Behandlung Arabonsäure, $C_6H_{10}O_6$, liefert. Die Arabonsäure krystallisirt im Vacuum über Schwefelsäure in doppelt brechenden Nädelchen ohne Wasser. Ihr Cadmiumsalz ist zum Unterschied von dem der Lactonsäure in heissem und kaltem Wasser leicht löslich und krystallisirt erst beim Ueberschichten der wässrigen Lösung mit Alkohol an der Diffusionszone in langen, dünnen, harten Nadeln, anscheinend des rhombischen Systems. Auch nach ihren verschiedenen Oxydationsprodukten sind mithin Arabinose und Lactose nicht identisch. Die gallertbildenden Kohlehydrate classificirt der Verfasser in folgender Weise: 1) Dextrose liefernde: Stärke, Lichenin, Cellulose incl. Leinsamenschleim und Flohsamenschleim; 2) Levulose liefernde: Inulin, Levulin; 3) Lactose liefernde: Galaktin der Leguminosenfrüchte, Agar-Agar, gewisse, bei der Oxydation viel Schleimsäure liefernde Sorten von arabischem Gummi; 4) Arabinose liefernde: Arabin aus arabischem Gummi, Kirschgummi, Traganthgummi, aus dem Zellgewebe des Runkelrüben- und Möhrenparenchyms in den Modifikationen von Pektinstoffen. Schotten.

Ueber das Rothwerden des Phenols und dessen Verhalten bei der Destillation von H. Hager (*Pharm. Centralh.* 26, 7). Nach Versuchen des Verfassers scheint die Ursache der rothen Färbung des Phenols nicht allein in einem Eisengehalte desselben zu liegen, sondern es sind auch wahrscheinlich die den Corallin- und Tropaeolinkörpern nahestehende Verbindungen im Phenol an dessen Rothwerden schuld. Die Färbung entsteht in Folge der Einwirkung theils des atmosphärischen Ammoniaks (Amidverbindungen veranlassend), theils des Ozons auf die obengenannten Körper. Rothgewordenes Phenol kann durch Rectification in den farblosen Zustand zurückgeführt werden. Proskauer.

Ueber das Morin II. von Rudolf Benedikt und Carl Hazura (*Monatshefte f. Chem.* 5, 667—673. 50 g Morin wurden in 500 ccm Alkohol gelöst, unter Kühlung mit 90 g Brom versetzt, die Lösung in Wasser gegossen, wobei ein voluminöser Niederschlag ausfiel, während aus der wässrigen Flüssigkeit Tribromphloroglucin $C_6H_3O_3Br_3$ vom Schmelzpunkt 143° mit Aether extrahirt werden konnte. Der Niederschlag wurde in Kalilauge gelöst, filtrirt, mit Schwefelsäure gefällt, nach 24 Stunden mit Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt, worauf sich derbe Krystalle eines Monoäthyläthers des Tetrabrommorins $C_{15}H_5Br_4O_7 . C_2H_5 + 4H_2O$ abschieden (134 pCt. des angewandten Morins). Selbiger verliert über Schwefelsäure $2H_2O$ und geht in Tetrabrommorin $C_{15}H_6Br_4O_7 + 2^1/_2H_2O$ über, wenn man ihn (50 g) mit Zinnchlorürlösung (50 ccm) anrührt, mit 500 ccm rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt und schliesslich noch etwa 250 ccm Salzsäure hinzufügt; das Tetrabrommorin scheidet sich in äusserst feinen, schwach gelben Nadeln aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt bei 258° schmelzen und bei 110° ihr Krystallwasser entlassen. Morinsulfosäure $C_{15}H_9O_7SO_3H + 2H_2O$, entsteht durch einstündige Digestion von 10 g Morin mit 11 ccm concentrirter Schwefelsäure bei 100°, bildet ein Gallerte, welche aus mikroskopischen, zu Knäueln verwickelten Fäden besteht, ist getrocknet ein bräunlich gelbes Pulver, bei 100° wasserfrei, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, ferner in Alkohol und Eisessig, nicht in Aether löslich. Das leichtlösliche Kaliumsalz $C_{15}H_8KO_7SO_3K + ^1/_2H_2O$ tritt in hellgelben Nadeln auf; das nahezu unlösliche Baryumsalz $C_{15}H_8SO_{10}Ba$ bildet gelbe Flocken; es entsteht aus der Säure durch Kochen mit Baryumcarbonat, wird die Lösung der Säure dagegen mit Aetzbaryt bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, so fallen gelbe, an der Luft sich bräunende Flocken des basischen Salzes $C_{15}H_6SO_{10}Ba_2$. Die Morinsulfosäure giebt mit Bromwasser Tribromphloroglucin, ihr Barytsalz liefert beim Nitriren Trinitrophloroglucin vom Schmelzpunkt 159—160°.

Gabriel.

Ueber Verbindungen des Ammoniaks mit Ammoniaksalzen von Guido Pellizzari (*Gazz. chim.* XIV, 362—368). Es ist schon früher, so von Divers, M. Raoult und L. Troost die Beobachtung gemacht worden, dass Ammoniumsalze trockenes Ammoniakgas absorbiren und so zur Bildung neuer, wohl definirter Verbindungen Veranlassung geben. (S. *Trans. of the royal soc.* 168, 159. — *Bull. soc. chim.* 20, 166. — *Compt. rend.* 88, 578; 92, 715; 94, 789). — Verfasser machte eine ähnliche Beobachtung bei dem Benzyldinitrohydrochinon, welches mit 2 Molekülen Ammoniak eine Verbindung bildete. Von dem Gedanken ausgehend, dass die Nitrogruppen hierbei von Einfluss

sein möchten, untersucht Verfasser eine ganze Reihe ähnlicher Substanzen und constatirt, dass nicht nur die Nitrogruppe sondern auch Chlor und wahrscheinlich auch Brom von ähnlichem Einfluss sind und zwar wächst mit der Zahl derartiger Gruppen oder Elemente die Menge des absorbirten Gases; es findet jedoch nur Absorption statt bei Verbindungen, welche eine freie Carboxyl- oder Hydroxylgruppe enthalten, so wird z. B. weder von Dinitrobenzol noch von Kaliumpikrat Ammoniak absorbirt. — Im Gegensatz zu Blondeau (*Compt. rend.* 58, 1011 und 61, 378 konnte Verfasser aus dem Pyroxylin keine Additionsverbindung bestimmter Zusammensetzung erhalten, obwohl unzweifelhaft nicht stabile derartige Verbindungen entstehen. Ein Theil des Pyroxylins wird stets zersetzt, es bildet sich Ammoniumnitrat, welches ebenfalls Ammoniak absorbirt. Deunstedt.

Einwirkung von N_2O_3 entwickelt durch Reduktion von HNO_3 mittelst As_2O_3 auf *p*-Bromanilinnitrat von V. Oliveri (*Gazz. chim.* XIV, 459—460). Bei der in der Ueberschrift angegebenen Reaktion und Zersetzung des erhaltenen Produktes mit Wasser erhielt Verfasser an Stelle des erwarteten Parabromphenols *p*-Bromnitrophenol, und er weist nach, dass die Nitrirung durch das bei der Anwendung concentrirter Salpetersäure (D. 1.39) in grosser Menge gebildete Stickstoffperoxyd verursacht wird. Bei der Anwendung verdünnterer Säure (D. 1.32) wurde nur *p*-Bromphenol erhalten. Bei dieser Gelegenheit bestätigt Verfasser die Angabe Lunge's (*diese Berichte* XI, 1641), dass bei der Anwendung von Salpetersäure der Dichte 1.30—1.35 reines N_2O_3 erhalten werde. Deunstedt.

Zur Kenntniss einiger Hydroprodukte der Cinchoninsäure von H. Weidel und K. Hazura (*Monatshefte f. Chem.* 5, 643—655). Methyltetrahydrocinchoninsäure $C_{10}H_{10}N(CH_3)O_2$ (vgl. Weidel, *diese Berichte* XV, 731) giebt auf ca. 190° erhitzt unter lebhaftem Aufschäumen Wasserdampf ab, und schliesslich destillirt beim weiteren Erhitzen ein hellgelbes, schweres, in der Wärme stechend riechendes Oel, welches bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet, bei 744.3 mm Druck zwischen 297—299° siedet, nicht in Wasser, aber in Säuren, Alkohol und Aether löslich ist und sich beim längeren Stehen dunkel, an feuchter Luft blau färbt; es ist das Anhydrid $C_{22}H_{24}N_2O_3 = 2(C_{11}H_{13}NO_2 + H_2O) - 3H_2O$, denn es wird durch Salzsäure bei 150° nach der Gleichung

$$C_{22}H_{24}N_2O_3 + H_2O + 4HCl = 2CH_3Cl + 2(C_{10}H_{11}NO_2 . HCl)$$

(salzsaure Tetrahydrocinchoninsäure) zerlegt. Mit der etwa doppelten Menge Aetzkali auf 150° und schliesslich auf 180° erhitzt, liefert das Anhydrid Homohydrocinchoninsäure $C_{11}H_{13}NO_2$, in weissen, perlmutterglänzenden Schuppen, welche bei 125° schmelzen, sich in Aether, Alkohol, Benzol und siedendem Ligroïn, nicht in Wasser

lösen und an der Luft lichtblauroth färben; die Salze sind sehr zersetzlich. Die Salzsäureverbindung der Homohydrocinchoninsäure $C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2 + HCl + H_2O$, stellt lange, glasglänzende Krystalle des prismatischen Systems dar (a : b : c = 0.9314 : 1 : 2.070; Formen 001, 012, 111); ihr Jodmethylat $C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2 . JCH_3 + H_2O$, bei 100° bereitet, tritt in gelblichen, monoklinen Krystallen auf (a : b : c = 1.3151 : 1 : 1.460; η = 91° 2'; Formen 100, 101, 001, $\bar{3}07$, $\bar{1}01$, 110) und verwandelt sich durch Silberoxyd in farblose, sehr wasserlösliche, anscheinend prismatische Krystalle von Methylhomohydrocinchoninsäure $C_{10}H_9(CH_3)N(CH_3)O_2 + H_2O$. Verfasser erhitzten schliesslich Homohydrocinchoninsäure mit 6—10 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf 170° und dann 190° und erhielten eine Lepidinsulfosäure $C_{10}H_8(SO_3H)N + H_2O$, in dünnen, schwach gelblichen Blättchen; sie betrachten es hiernach als bewiesen, dass eine Methylgruppe in der Homohydrocinchoninsäure in den hydrirten Pyridinkern eingetreten ist.

Gabriel.

Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer. V. Collidin von H. Weidel und B. Pick (*Monatshefte f. Chem.* 5, 656—666). Den zwischen 170—180° siedenden, also Anderson's Collidin (179°) enthaltenden Antheil des animalischen Theers löst man in stark überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure, versetzt mit kleinen Mengen Kaliumbichromat, wodurch Anilinschwarz ausfällt, und verjagt durch Wasserdampf Chinon und die durch Oxydation der Amine gebildeten Fettsäuren; die aus der Lösung durch Aetzkali abgeschiedenen Basen werden von pyrrolartigen Substanzen befreit, indem man sie mit Salzsäure anhaltend kocht und die stark eingedampfte Masse mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure 4—5 Stunden auf 190—200° erhitzt. Setzt man die Basen hiernach in Freiheit, so destilliren sie zwischen 162—184°; die Hauptfraktion (170—180°) wird in das Platinsalz verwandelt, welches nach mühsamer fraktionirter Krystallisation ergiebt: A, einen schwer löslichen, gut krystallisirenden Antheil, woraus sich ein Lutidin C_7H_9N vom Siedepunkt 162—167° abscheiden lässt; B, einen leichter löslichen, minder gut krystallisirenden Antheil, welcher 2 Verbindungen enthält; C, einen nicht krystallisirenden öligen Antheil. Aus C, der Hauptmenge, lässt sich isoliren α-Methyläthylpyridin, $C_8H_{11}N$, ein farbloses, stark lichtbrechendes, licht- und luftbeständiges, nicht unangenehm riechendes Oel; es ist in kaltem Wasser etwas löslich, durch Wärme daraus wieder abscheidbar, hat die Dichte 0.9286 bei 16.8, siedet unter 758.4 mm Druck bei 177°.8 (uncorr.), lieferte keine krystallinischen Salze, giebt mit Permanganat die bei 219° schmelzende Lutidinsäure von Weidel und Herzig (*diese Berichte* XIII, 2421) und ist mit keinem der bekannten Isomeren identisch (Zusammenstellung derselben s. i. Original).

Das Platingemisch B enthält in dem schwerer löslichen Antheil Lutidin, im leichter löslichen ein Collidin vom Siedepunkt 173°.8. — Anderson's Collidin ist also keine einheitliche Substanz. Gabriel.

Ueber die Oxydation der Homonicotinsäure (theilweise Synthese der Cinchomeronsäure) von Oechsner de Coninck (*Bull. soc. chim.* 48, 106—108; vergl. *diese Berichte* XVII, 438). Bei der Oxydation von Homonicotinsäure mittelst Kaliumpermanganat erhielt Verfasser die Cinchomeronsäure, $C_5H_3N{<}^{COOH}_{COOH}$ (mittlerer Schmelzpunkt 251°), welche er durch Behandlung mit Kalk vollständig in Pyridin überführte. Durch diese Resultate werden die Untersuchungen von Hoogewerff und van Dorp (*diese Berichte* XIV, 645) bestätigt. Ruhemann.

Synthetische Untersuchungen in der Gruppe der Glucoside von Arthur Michael (*Americ. Chem. Journ.* 6, 336). Identität des natürlichen und synthetischen Methylarbutins. (Siehe auch *diese Berichte* XIV, 2097; XV, 1841, XVI, 800 und 3072). Verfasser verglich das von ihm synthetisch dargestellte Methylarbutin mit dem nach Schiff's Methode aus natürlich vorkommendem Arbutin gewonnenen und fand dieselben identisch nach Schmelzpunkt (174.5—175.5°), Krystallwassergehalt und Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl.

Guajacol-Glucosid, $C_6H_4{<}^{O---CH_3}_{O---C_6H_{11}O_5}$, wurde nach derselben Methode dargestellt, welche das Methylarbutin lieferte (*diese Berichte* XIV, 2097). Es krystallisirt aus Wasser in feinen weissen Nadeln, welche sich zu kugelförmigen Aggregaten vereinigen und schmilzt bei 156.5—157°. — Eugenol-Glucosid, wie das vorige erhalten, scheidet sich aus wässeriger Lösung in weissen Nadeln ab, die bei 132° schmelzen. Schertel.

Ueber eine neue Synthese des Saligenins (von William H. Greene (*Chem. News* 50, 76). Wenn bei der Einwirkung von Chloroform resp. Tetrachlorkohlenstoff auf Phenol Salicylaldehyd resp. Salicylsäure entsteht, so darf man als Reaktionsprodukt zwischen Methylenchlorid und Phenol Saligenin erwarten. — 30 g Methylenchlorid, 30 g Phenol, 40 g Kaliumhydrat wurden mit 50 g Wasser im Wasserbade digerirt. Nach sechsstündiger Einwirkung wurde die Masse mit Salzsäure neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt; durch Umkrystallisiren des im Aether enthaltenen phenolhaltigen Rohproduktes aus heissem Wasser wurde reines Saligenin gewonnen. — Die Ausbeute ist gering im Vergleich zum angewandten Phenol. Mylius.

Ueber das Vorkommen des Glycyrrhizins in mehreren Pflanzenfamilien von E. Guignet (*Compt. rend.* 100, 151—153). Glycyrrhizin findet sich nicht blos in Leguminosen, sondern auch in

den Rhizomen von Polypodium vulgare (Frankreich) und P. semipennatifidum, Var., indivisum (Columbien). Zum Nachweis des Glycyrrhizins behandelt man die getrockneten und pulverisirten Pflanzentheile mit gewöhnlicher Essigsäure, fügt Alkohol zur Lösung, filtrirt von der Fällung, dampft das Filtrat zur Syrupdicke ein, zieht den Rückstand mit Wasser aus und reinigt das dabei zurückbleibende Glycyrrhizin mit den üblichen Mitteln. Gabriel.

Ueber das Vincetoxin von Ch. Tanret (*Compt. rend.* 100, 277—279). Die Eigenschaft des wässrig-alkoholischen Extraktes der Asklepiasrinde (Vincetoxicum), sich beim Erwärmen zu trüben, um beim Erkalten wieder klar zu werden, ist bedingt durch ein neues Glucosid, das Vincetoxin, $C_{16}H_{12}O_6$. Um es darzustellen, vermischt man grobes Asklepiaspulver mit dünner Kalkmilch, laugt mit Wasser aus, fällt mit Chlorcalcium, wäscht die Fällung mit Salzwasser, trocknet und nimmt sie auf mit Chloroform. Die Chloroformlösung wird mit Thierkohle behandelt, verdunstet, der Rückstand in Alkohol gelöst, mit Aether, so lange etwas ausfällt, versetzt und dann mit dem halben Volumen Wasser geschüttelt: die untere Schicht enthält das wasserlösliche, die ätherische das wasserunlösliche Vincetoxin. Ersteres ist ein hellgelbes Pulver, unkrystallinisch, sehr löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether und wässriger Chloroformlösung und beginnt bei 130° sich zu zersetzen; letzteres ist leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich, in Wasser löst es sich erst, wenn man demselben wasserlösliches Vincetoxin zusetzt; es schmilzt bei 59°. Beide Modifikationen besitzen das Drehungsvermögen $\alpha_D = -50°$. Durch Säuren gespalten giebt das Vincetoxin eine unkrystallisirbare, inaktive, nicht vergährbare Glucose. Es wird durch viele Salze ausgeschieden; ferner fällt es durch Jodkaliumquecksilber und Jodjodkalium nur bei Gegenwart von Mineralsäuren oder (die unlösliche Modifikation) bei Gegenwart von Oxalsäure. Gabriel.

Ueber den Alkaloidgehalt von Duboisia myoporoides und die Darstellung des Duboisins von Carl Jul. Bender (*Pharm. Centralh.* 26, 38—39). Den Gehalt an Duboisin (Hyoscyamin nach Ladenburg und G. Meyer) fand Verfasser in den Blättern zu 1.95 bis 2.18 pCt., in einem aus England bezogenen Extrakt zu 2.012 pCt. — Die Isolirung der Base, besteht im wesentlichen darin, das Material mit 95procentigem Alkohol auszuziehen, das Extrakt nach Entfernung des Alkohols und nach dem Ansäuern zunächst mit Petroleumäther und dann nach dem Alkalisiren mit Ammoniak mittels Chloroform auszuschütteln. Den Chloroformauszügen wird hierauf in einer vom Verfasser ausführlich beschriebenen Weise das Duboisin mittelst schwefelsäurehaltigem Wasser entzogen. Proskauer.

Cocaïn von Squibb (*Pharmac. Journ.* III, 465). Es werden misslungene Versuche besprochen, das Cocaïn aus den Blättern billiger herzustellen, als man es augenblicklich käuflich bezieht. Zur Application auf die Haut wird das ölsaure Salz des Alkaloids empfohlen.

Mylius.

Das wirksame Princip des Indischen Hanfs von Warden und Waddell (*Pharmac. Journ.* III, 574—575). Preobraschinsky erhielt aus dem »Haschisch« von Turkestan ein flüchtiges Alkaloid, das er als Nicotin bezeichnete. Siebold und Bradburg gaben die Identität nicht zu und nannten es Cannabinin. Matthew Hay isolirte ein krystallisirtes Alkaloid, das den Namen Tetano-Cannabin erhielt, weil es wie Strychnin wirkte. Den Verfassern gelang es nicht das Alkaloid Hay's aus dem Indischen Hanf darzustellen. Bei der trocknen Destillation des alkoholischen Extraktes mit Kali erhielten sie neben anderen Produkten ein flüchtiges Oel von basischen Eigenschaften, welches physiologisch indifferent und daher nicht mit Nicotin identisch war.

Mylius.

Bereitung und Eigenschaften des Extrakts der Calabarbohne von Adam Gibson (*Pharm. journ. and trans.* 1885, 593—594). Verfasser hat Extrakte der Calabarbohne vermittelst Alkohol von verschiedener Stärke hergestellt und gefunden, dass die Quantität des nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltenen Auszuges um so grösser ist, je mehr Wasser der Alkohol enthält, dass indess am meisten — 5 pCt. — Alkaloïd in dem nach der officiellen Vorschrift mit rektificirtem Weingeist gewonnenen Extrakte vorhanden ist. Derselbe ist schwach braun, zähe und fühlt sich etwas fettig an. Bei Anwendung von 66procentigem Spiritus werden 73 pCt. Extrakt erhalten, welche 2.6 pCt. Alkaloïd enthalten. Stärker verdünnter Alkohol liefert einen klebrigen, wegen der Menge von Extraktivstoffen unbrauchbaren Auszug.

Ruhemann.

Notiz über den Extrakt der Calabarbohne des Handels von P. Mac Ewan (*Pharm. journ. and trans.* 1885, 594—595). Analysen der verschiedenen im Handel auftretenden Extrakte ergaben, dass die Verschiedenheit in ihren Eigenschaften und in ihrem Gehalt an Alkaloïd bedingt ist, wie durch das Lösungsmittel (vergl. die vorige Arb.), so auch durch die Qualität der Drogue. Einige Auszüge, welche eine grössere Menge von Alkaloïd enthalten, — Verfasser fand bis zu 10.47 pCt. — sind jedenfalls aus den an Alkaloïd reicheren Samen von Physostigma cylindrospermum hergestellt.

Ruhemann.

Physiologische Chemie.

Ueber den Gehalt des Blutes an Zucker und reducirender Substanz bei Einfluss verschiedener Umstände von J. G. Otto (*Nord. med. Archiv* XVI, 4). Die umfassende Untersuchung des Verfassers hat zu den folgenden Resultaten geführt: 1) Normales Blut enthält ausser Zucker constant eine andere reducirende, aber nicht gährungsfähige Substanz; 2) Arterielles Blut ist etwas reicher an Zucker als venöses. Der Gesammtgehalt an reducirender Substanz ist aber gleich in Beiden. Der Mehrgehalt an Zucker in den Arterien entspricht also einem Mehrgehalt an nicht gährungsfähiger, reducirender Substanz in den Venen; 3) Der Blutzucker kommt wahrscheinlich nur im Plasma vor; 4) Nach dem Aderlassen ist der Gehalt des Blutes an Zucker fast unverändert, ein Zuwachs findet sich aber an nicht gährungsfähiger, reducirender Substanz; 5) In Morphin-, Chloral- und Chloroformnarkose ist der Gehalt an reducirender Substanz bedeutend gestiegen; 6) Der Zuckergehalt im Blute war bei einem Versuche nicht bemerkenswerth verschieden beim Mutterthier und den neugeborenen Jungen; 7) Bei Inanition, wenn sie nicht zu lange fortgesetzt wird, ist der Gesammtgehalt des Zuckers im Blute nicht wesentlich vergrössert. Hjelt.

Ueber Seifen als Bestandtheile des Blutplasma und des Chylus von F. Hoppe-Seyler (*Zeitsch. f. physiol. Chem.* 8, 503 bis 507). Lebedeff (*diese Berichte* XVII, Ref. 81) bestritt das Vorkommen von Seifen in Blut und Chylus in Uebereinstimmung mit Röhrig (*Arbeiten aus der physiologischen Anstalt zu Leipzig* 1874, 1) und Zawilski (ebendas. 1876, 147), welche dagegen den Gehalt obiger Flüssigkeiten an Calcium- und Magnesiumsalz anführten, ohne die gleichzeitige Anwesenheit von Natriumcarbonat zu berücksichtigen. Verfasser bestätigt seine früheren positiven Angaben (*Physiologische Chemie* 433 u. 597) über das regelmässige Vorkommen von Alkaliseifen in Blut und Chylus. Werden diese Flüssigkeiten mit dem 3 bis 4fachen Volumen starken Alkohols ausgefällt, die alkoholische Lösung bei einer 55° nicht übersteigenden Temperatur verdunstet, der erhaltene Syrup mehrmals mit Alkohol- und Wasser freiem Aether ausgezogen, der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen und bei 55° verdunstet, so giebt der zurückbleibende Syrup alle Reaktionen der Alkaliseifen. Durch Behandeln des mit Bleiacetat erhältlichen Niederschlages mit Aether kann die darin enthaltene Oelsäure von Palmitin- und Stearinsäure getrennt werden. Das Gemisch der letzteren, aus Pferdeblutserum erhalten, schmolz bei 55.2° und erstarrte bei 52°.

Zur quantitativen Bestimmung können die Seifen ausgesalzen und dann in Aetheralkohol aufgenommen werden oder die Seifen werden durch Salzsäure zerlegt, die Fettsäuren mit Aether ausgeschüttelt und in Barytverbindung übergeführt, welche in Alkohol und Aether aufgenommen wird. Im Blutserum von Rind, Pferd und Hund fand Verfasser 0.05—0.12 pCt. fette Säuren der Seifen, im Serum eines pneumonischen Menschen 0.062 pCt. fette Säuren der Seifen neben 0.1318 pCt. Fett, 0.216 pCt. Cholesterin und 0.3506 pCt. Lecithin, in einer Chylusascitesflüssigkeit 0.235 pCt. Seifen neben 0.723 pCt. Fett. Zur Trennung von freien Fettsäuren und Fetten empfiehlt Verfasser Erwärmen mit mässig verdünnter Sodalösung und nachheriges Verdunsten bei niedriger Temperatur (vergl. Hoppe-Seyler, *Handbuch d. physiol.-chem. Analyse* 5. Aufl., 114; Lebedeff, l. c.). Herter.

Die Ausscheidung des Zuckers im Harn des gesunden Menschen nach Genuss von Kohlehydraten von Worm Müller (*Arch. f. d. ges. Physiol.* **34**, 576—596). Verfasser konnte nicht selten bei gesunden Personen geringe Mengen einer durch Hefe vergährbaren reducirenden Substanz im Harn nachweisen (*diese Berichte* XV, 1219; XVII, 335); er hält es mit Cl. Bernard für wahrscheinlich, dass der normale Harn kleine Quantitäten Traubenzucker enthält. Ueber die Frage, ob dem Magen einverleibte Kohlehydrate in den Urin übergehen, liegen widersprechende Angaben vor. Verfasser machte einschlägige Versuche an zwei gesunden Männern im Alter von 22 resp. 24 Jahr, bei denen der in nüchternem Zustand gelassene Morgenharn niemals nachweisbaren Zuckergehalt zeigte. Die Kohlehydrate wurden in Dosen von 50—250 g genossen. Stärkehaltige Nahrung bewirkte keine nachweisbare Ausscheidung von Zucker oder Zucker bildender Substanz im Harn. Die Levulose des Honigs ging ebenfalls nicht in den Harn über, wohl aber Milchzucker, Rohrzucker und (mit Ausnahme eines Falles) Traubenzucker. — Zur Unterscheidung von Milchzucker und Traubenzucker im Harn empfiehlt Verfasser die Behandlung mit Hefe (vergl. Worm Müller und Hagen, l. c. 16, 573; 1878). 0.1 pCt. Milchzucker haltender Harn wird zwar in 24—48 Stunden durch Hefe entzuckert, 0.1 bis 0.2 pCt. waren jedoch nach 24 Stunden immer noch nachzuweisen, über 0.2 pCt. selbst nach 48stündiger Hefewirkung. — Der Rohrzucker wird, wie Verfasser in Uebereinstimmung mit den meisten Autoren fand, durch menschlichen Magensaft bei 35° binnen ca. 15 Stunden in der Regel nicht invertirt. Herter.

Ueber Silber reducirende Organe von O. Loew (*Arch. f. d. ges. Physiol.* **34**, 596—601). Die Reduktion von Silberlösung, welche nach Loew und Bokorny durch das lebende Protoplasma von

Pflanzenzellen bewirkt wird (*diese Berichte* XV, 383, 695, 2753; XVI, 1107, 2707; vergl. auch Baumann, l. c. XVI, 248) kommt nach Verfasser auch den lebenden Zellen gewisser thierischer Gewebe (Niere und Hode vom Frosch, Fettkörper und Hode von Raupen) zu. Dieselbe lässt sich besonders gut beobachten, wenn der ammoniakalischen Silberlösung 2 pCt. Harnstoff zugefügt wird oder eine mit Silberoxyd gesättigte Asparaginlösung (1 pCt.) als Reagenz dient. Die Reaktion tritt auch im Dunkeln ein; sie bleibt aus nach vorgängiger Einwirkung einprocentiger Lösungen von Ammoniumchlorid, Kaliumbisulfat, Strychninacetat oder Quecksilberchlorid, von Schwefelsäure (1 pCt.), sowie von Aether, Alkohol oder Chloroform. Herter.

Zur Chemie der Argyrie von O. Loew (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 34, 602—606). Die Abscheidung von reducirtem Silber bei länger fortgesetztem Gebrauch von Silberpräparaten findet nach Loew nicht im Blut oder im Darm statt (gegen Riemer, *Arch. d. Heilkunde* 16, 296, 1873), sondern innerhalb bestimmter lebender Gewebszellen. — Das Chlorsilber, welches sich aus dem eingeführten Silbernitrat im Magen bildet, löst sich in alkalischer Eiweiss- oder Peptonlösung. Herter.

Ueber den Einfluss des Alters auf die Wirkung der Arzneimittel von Ferd. Aug. Falck (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 34, 525 bis 529).

Ueber den Einfluss des Alters auf die Wirkung des Strychnins, erster Theil von Ferd. Aug. Falck (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 34, 530—576). Der vorliegende erste Theil der Untersuchungen über Strychnin wurde an Kaninchen angestellt. Er betrifft sowohl krampferregende, als auch tödliche Dosen. Die Neugeborenen sind bekanntlich sehr resistent gegen die todbringenden Dosen Strychnin; diese Resistenzkraft fällt zusammen mit ihrer hohen Widerstandsfähigkeit gegen asphyscirende Einflüsse, bedingt durch ihr geringes Athmungsbedürfniss. Kaninchen, bei denen künstliche Respiration ausgeführt wurde, vertragen das 2.5fache der für gleichaltrige Thiere letalen Dosis und erlagen erst einer 2.7fachen Menge. Herter.

Zur Bestimmung der Alkalien im Harn von Th. Lehmann (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 8, 508—510). Verfasser empfiehlt 100 oder 50 ccm Harn (je nachdem das specifische Gewicht unter oder über 1.020 liegt) mit Ammoniumsulfat — meist genügen 3—4 g — einzudampfen und zu glühen. Ist die erhaltene Asche nicht weiss, so wird sie mit einigen Tropfen Schwefelsäure befeuchtet und von neuem erhitzt. Die Asche wird in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und dann mit Barytwasser u. s. w. in bekannter Weise behandelt.

Das Neubauer'sche Verfahren giebt zu niedrige Resultate, weil das ausfallende Baryumsulfat Alkalien aus dem Harn mit niederreisst. Beleganalysen im Orig. Herter.

Ein vereinfachter Apparat zur Harnstoffbestimmung von A. W. Gerrard (*Pharmac. Journ.* III, 464). Der beschriebene und gezeichnete Apparat, in welchem der Harnstoff durch Zersetzung mit Natriumhypobromid bestimmt werden soll, ist dem von Knop angegebenen sehr ähnlich, unterscheidet sich aber vom ihm dadurch, dass die Cbc-Theilung des zur Aufsammlung des Stickstoffs dienenden Cylinders durch eine Graduirung ersetzt ist, welche den Procentgehalt des Harns an Harnstoff angiebt. Ueber die zu erreichende Genauigkeit sind keine Angaben vorhanden. Myllus.

Analytische Chemie.

Bemerkungen über die Erkennung der salpetrigen und der Salpetersäure von R. Warington (*Chem. News* 51, 39—41). Die empfindlichsten Reaktionen zur Erkennung der salpetrigen Säure sind die folgenden:

1. die Blaufärbung mit Jodkalium und Stärkekleister,
2. die Gelbfärbung mit Metaphenylendiamin nach Gries,
3. die Blaufärbung mit Paraamido-Benzen-azo-Dimethylanilin in ammoniakalischer Lösung nach Meldola,
4. die Rothfärbung durch eine Lösung von Naphtylamin und Sulfanilsäure nach Gries.

Während die unter 1. angeführte Reaktion auch anderen Oxydationsmitteln zukommt, gelten die übrigen als specifisch für die salpetrige Säure. Die Naphtylaminreaktion übertrifft die anderen an Empfindlichkeit, denn mit ihrer Hilfe kann man noch die salpetrige Säure in der Verdünnung 1 : 1000 Millionen nachweisen. Für 1. und 3. gelingt der Nachweis noch in einer Lösung 1 : 100 Millionen, für 2. in einer solchen von 1 : 10 Millionen. Zur Erkennung der Salpetersäure sind die bewährtesten Reaktionen:

1. die Reaktion mit Eisensulfat und Schwefelsäure,
2. die Zerstörung von Indigblau,
3. die Rothfärbung durch Brucinlösung und Schwefelsäure,
4. die Purpurfärbung durch Diphenylamin und Schwefelsäure.

Sämmtliche Reaktionen werden auch durch salpetrige Säure hervorgerufen, die letzten drei auch durch andere oxydirende Stoffe, während die Eisensulfatprobe ausschliesslich für die Säuren des Stickstoffs Anwendung findet. Reaktion 1 ist noch ausführbar mit einer Lösung des Stickstoffs (als Salpetersäure oder salpetrige Säure) 1 : 200000. Durch 2. kann man noch 0.00077 mg Stickstoff nachweisen; mit 3. gelingt der Nachweis des Stickstoffs noch in der Verdünnung 1 : 20 Millionen, mit 4 in einer solchen von 1 : 10 Millionen. Für den Nachweis der Salpetersäure bei Gegenwart von salpetriger Säure fehlt es bis jetzt noch an einer sicheren Methode. Am zweckmässigsten ist es, zunächst die salpetrige Säure zu zerstören und dann auf Salpetersäure zu prüfen. Die Zersetzung der salpetrigen Säure geschieht am einfachsten durch Harnstoff in saurer Lösung nach dem Vorschlage von Piccini, wobei Stickstoff entwickelt wird. Diese Methode leidet an dem Uebelstande, dass stets beim Ansäuern von Nitriten an der Luft etwas Salpetersäure gebildet wird. Nach M. P. Muir gelingt die Zerstörung der salpetrigen Säure durch Ueberführung in das Ammoniumsalz und Eindampfen zur Trockne. Letzteres kann aber nicht geschehen, ohne dass die Masse durch Dissociation sauer wird, daher erzeugt sich auch in diesem Falle Salpetersäure. Eine dritte, ebenfalls von Piccini empfohlene Methode gründet sich auf die Thatsache, dass durch vollkommen neutrale Eisenchloridlösung nur die Nitrite zersetzt werden, während die Nitrate unverändert bleiben. Diese Methode ist aber nur anwendbar bei relativ grossen Mengen der Säuren, da der Nachweis der Salpetersäure in der eisenhaltigen Lösung Schwierigkeiten bereitet. Durch Abänderung der Versuchsbedingungen wird es vielleicht gelingen das Problem zu lösen. Die einzelnen Reaktionen sind in ihrem Verlaufe sorgfältig beschrieben.

Mylius.

Ueber eine Eisentitrationsmethode mittelst Chamaeleon in salzsaurer Lösung von C. Reinhardt (*Zeitschr. f. Stahl und Eisen*, 4. Jahrg., No. 12). Das Verfahren beruht auf der Reduktion der Eisenerzlösung mit Zinnchlorür, Wegnahme des überschüssigen Zinnoxydulsalzes mit Quecksilberchlorid und Titrirung mit Kaliumpermanganat unter Zusatz von Manganoxydulsalz.

Will.

Bestimmung des Mangans als Permanganat von C. Meineke (*Repert. anal. Chem.* 5, 1—13). Verfasser hat die Volhard'sche Methode der Manganititrirung (*Ann.* **197**, 318) einer eingehenden experimentellen Prüfung unterworfen, deren Resultate in der vorliegenden Arbeit mitgetheilt werden. Die Uebelstände, welche nach seinen Erfahrungen dem Volhard'schen Verfahren anhaften, sucht Verfasser durch eine Modifikation des Verfahrens (*diese Berichte* XVI, 3074) zu beseitigen.

Proskauer.

Der Einfluss von organischen Stoffen und von Eisen auf die volumetrische Bestimmung des Mangans von J. B. Mackintosh (*Chem. News* 50, 75). Es wird an Versuchen gezeigt, dass die Gegenwart organischer Stoffe irgend welcher Art, sowie des Eisens ohne Einfluss auf die Resultate bei der volumetrischen Manganbestimmung ist (vergl. *diese Berichte* XVI, Ref. 2939). Dagegen findet man bei Anwesenheit von Salzsäure den Mangangehalt etwas zu niedrig.

Mylius.

Das Lakmoid als Indicator von M. C. Traub (*Arch. d. Pharm.* [3] 23, 27—29). Nach den in der Abhandlung mitgetheilten Versuchen des Verfassers ist das Lakmoid, dessen Darstellung in *diesen Berichten* XVII, 2616, beschrieben worden ist, ein sehr brauchbarer Indicator, welcher die gewöhnliche Lakmustinktur an Empfindlichkeit übertrifft, einer allgemeineren Verwendung, als der Phenolphtalein, fähig ist und bei seiner Darstellung wenig Mühe und Kosten verursacht. Auch lässt sich ein sehr gutes Reagenspapier bereiten, wenn man dazu eine mit ca. 45 pCt. Alkohol, im Verhältniss von 1 : 1000 bereitete Lösung, welcher man, um blaues Papier zu erhalten, 5 Tropfen officineller Kalilauge zusetzt, verwendet. Zur Bereitung der Indicatorlösung werden 0.5 g des Lakmoides in ca. 100 ccm einer aus gleichen Theilen Alkohol (96 pCt.) und Wasser bestehenden Mischung aufgelöst.

Proskauer.

Das Verhalten von Jodsäure als Indicator von F. E. Furry (*Americ. Chem. Journ.* 6, 341). Kjeldahl hat jüngst wieder darauf aufmerksam gemacht, dass die Menge Jod, welche aus einem Gemenge von Jodkalium und Kaliumjodat durch eine starke Säure frei gemacht wird, ein sehr genaues Maass für diese Säuremenge bilde (*Fresenius Zeitschr.* 22, 377). Verfasser untersuchte die Schärfe dieser Bestimmungsmethode und fand, dass starke Verdünnung die Resultate etwas erniedrige und dass die Methode für organische Säuren mit Ausnahme von Salicylsäure und Pikrinsäure, unzuverlässig werde.

Schertel.

Die Arsenprobe der Pharmakopöe von H. Beckurts (*Pharm. Centralh.* 26, 8—10). Auf Grund seiner Versuche kommt Verfasser zu dem Ergebnisse, dass die Arsenprobe der deutschen Pharmakopöe nicht allein zur Prüfung pharmaceutischer Präparate auf Arsen, sondern auch für chemische Zwecke, wenn es sich um Nachweis geringer Mengen Arsen handelt, sehr brauchbar ist, sobald an Stelle von Jodlösung Bromwasser und Carbolsäure treten. Die zur Auflösung gelangende Menge Zink darf höchstens so geringe Quantitäten von Phosphor, Antimon und Schwefel enthalten, dass Silberpapier (d. i. das mit einer Lösung von Silbernitrat in der gleichen Menge Wasser getränkte Papier) durch das mittelst des Zinks aus reiner Säure entwickelte Wasserstoffgas nicht gefärbt wird.

Proskauer.

Ueber Milchfettbestimmungen von C. H. Wolff (*Pharm. Centralh.* 26, 29—37). Die Abhandlung ist eine Erwiderung auf die Arbeit von C. Liebermann (*diese Berichte* XVII, Ref. 618), worin der Verfasser vorzugsweise nachzuweisen sucht, dass beim Zusammenschütteln gleicher Volume Milchflüssigkeit und Aetherfettlösung, entgegen der Ansicht Liebermann's, ein aliquoter Theil des Aethers, dessen Menge nicht vernachlässigt werden darf, von der Milchflüssigkeit gelöst wird. Während die vom Verfasser vorgeschlagene Modifikation (*diese Berichte* XVI, 2694) mit 54 ccm Aether ihm überall die wünschenswerthe Uebereinstimmung zeigte, gab die Methode von Liebermann mit 50 ccm Aether immer erheblich zu viel Fett. Von wesentlichem Einfluss auf die Richtigkeit der zu erzielenden Resultate ist ausser dem richtigen Schütteln das Innehalten einer bestimmten Zeit hierfür; die Differenzen liegen von 10 Sekunden an bis $1^1/_2$ Minuten, bei sonst durchaus gleichen Verhältnissen, zwischen 1.762 und 3.447 pCt. und ist es daher auch leicht möglich, unter nicht genügend genauer Berücksichtigung der Cautelen bei Anwendung von nur 50 ccm Aether unter Umständen mit der gewichtsanalytischen Bestimmungsmethode übereinstimmende Resultate zu erzielen. Proskauer.

Bestimmung des Milchzuckers in der Milch auf optischem Wege von Harvey W. Wiley (*Americ. Chem. Journ.* 6, 289—302). Verfasser fällt die Albuminkörper der Milch mit einer Lösung von Mercurinitrat in Salpetersäure oder von Quecksilberjodid in Essigsäure und polarisirt die filtrirte Lösung. Die Resultate stimmen sehr gut mit der durch Eindampfen der Milch und Extraktion des Zuckers mit Alkohol erhaltenen. Wegen der nothwendigen Details muss auf das Original verwiesen werden. Schertel.

Die Anwendung des Refraktometers in der Bieranalyse von J. Skalweit (*Repert. analyt. Chem.* 5, 17—19) [II. Theil]. Verfasser hat die Tabelle von F. Strohmer über die Brechungsexponenten von Glycerinlösungen zwischen 50 und 100 pCt. (*Repert. analyt. Chem.* 4, 110) auf Lösungen mit einem Glyceringehalt von 1—50 pCt. erweitert und an der ersteren Tabelle einige Correkturen angebracht.

Proskauer.

Zur Prüfung des Leberthrans von H. Hager (*Pharm. Centralh.* 26, 13—16). Zur Prüfung des Leberthrans auf alle möglichen Verfälschungen reichen nach dem Verfasser die folgenden Versuche und Ermittelungen aus: 1) Prüfung des Leberthrans mit Lacmustinktur; 2) Verhalten der concentrirten Schwefelsäure zu einer Lösung des Leberthrans in Chloroform; 3) Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Leberthran selbst; 4) Elaidinprobe; 5) Verseifungsversuch; 6) Prüfung auf Vaselinöl (mittelst des specifischen Gewichtes; für Praktiker genügt schon die Korkfriktion); 7) Nachweis von fremden

Fischfetten im Leberthran mittelst der Boudard'schen Salpetersäure-reaktion, wozu man nach Hager eine Säure vom specifischen Gewicht 1.45—1.50 mit Vortheil verwendet; 8) Prüfung des Leberthrans auf einen Gehalt an Colophon oder Fichtenharz (durch das specifische Gewicht, Verhalten des Präparates bei der Verseifung) eventuell auch Trennung des Harzes vom Oele mittelst Weingeistes, und 9) Nachweis eines etwaigen Bleigehaltes im Leberthran, welcher eventuell von der Entsäuerung des letzteren mit Bleioxyd herrühren kann. — Die Jacobsen'sche Reaktion ist entbehrlich und nur da von Werth, wo man einen grösseren Gehalt freier Säuren im Leberthran erkennen will.

Proskauer.

Zur Prüfung des Pepsins und über einige Pepsine des Handels von E. Geissler (*Pharm. Centralh.* 26, 11—12, 16—18). Nach den Ermittelungen, welche Verfasser angestellt hat, müsste die Vorschrift der Pharmakopöe für die Untersuchung des Pepsins folgendermaassen lauten: 0.1 g Pepsin in 150 ccm 0.2procentiger Salzsäure gelöst sollen, 3 Stunden lang bei 40° C., mit 10 g coagulirtem Eiweiss digerirt, von diesem so viel lösen, als 1 g trockenem Eiweiss entspricht. Die zur Verwendung gelangenden Eier sind 5 Minuten lang zu kochen, das coagulirte Eiweiss ist durch ein Sieb mit 2 mm weiten Oeffnungen zu reiben. Die Trockensubstanz des angewandten Eiweiss ist durch einen besonderen Versuch zu ermitteln und hiernach ist zu berechnen. Der Versuch wird dann so ausgeführt, dass man die Eier in bereits kochendes Wasser 5 Minuten einlegt, nach dem Abkühlen das Eiweiss herausnimmt, durch ein Sieb reibt und 3 × 10 g abwiegt. 2 × 10 g bringt man mit dem Pepsin zusammen, von 10 g bestimmt man die Trockensubstanz. Nach 3 Stunden unterbricht man die Digestion, giesst durch ein wollenes Tuch ab, sammelt das rückständige Eiweiss, trocknet und wägt.

Proskauer.

Phenole als Reagentien für Kohlehydrate von Anton Ihl (*Chem. Ztg.* 9, 231). Wie in Gegenwart von Schwefelsäure geben Phenole auch bei Anwesenheit von Salzsäure mit Kohlehydraten Farbreaktionen.

Ruhemann.

Verbesserung an einem Apparate zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers von Herbert C. Foote (*Amer. chem. Journ.* 6, 333—336. Es wird eine Vorrichtung beschrieben, welche gestattet, mit einer Batterie durch Einschaltung und Ausschaltung von Widerständen gleichzeitig eine oder mehrere Fällungen vorzunehmen.

Schertel.

Eine Modification der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode von H. Hilfahrt (*Chem. Centralbl.* 16, 17—19). Der Schwefelsäure, welche zur Zerstörung der stickstoffhaltigen Sub-

stanz dient (vergl. *diese Berichte* XVI, 2774, Ref.), wird ein Metalloxyd oder Metallsalz zugesetzt, wodurch die Zeitdauer der Zerstörung wesentlich verkürzt wird. Ein Zusatz von Quecksilberoxyd zum Beispiel gestattet die Ausführung in $^1/_8$ der Zeit, die sonst für die Oxydation erforderlich ist. Für die praktischen Zwecke hat sich Kupfersulfat am meisten bewährt. Die Wirkung der Metallsalze wird mit der Annahme erklärt, dass dieselben den Sauerstoff der Säure auf die organische Substanz übertragen.

Myllus

Ueber die Prüfung des Anilinhydrochlorats von Rowland Williams (*Chem. News* 50, 299). Die Prüfung des technischen »Anilinsalzes« geschieht 1) auf unlösliche Stoffe durch Auflösen in Wasser; 2) auf den Gehalt an Säure durch Titration mit Normalnatronlauge; 3) auf Reinheit der im Salz enthaltenen Base durch Digestion derselben mit concentrirter Arsensäurelösung bei 180°. Toluidin ist an der eintretenden Rothfärbung erkennbar.

Myllus.

Apparat zum Aufsaugen und zur direkten Analyse im Wasser gelöster Gase von Wilh. Thörner (*Repert. anal. Chem.* 5, 14—17). Die Gase werden durch Kochen des Wassers ausgetrieben und in einem Messcylinder aufgefangen. Betreff der Einzelheiten der Methode, sowie der Construktion des Apparates sei hier nur auf die Originalabhandlung und die Zeichnung in derselben verwiesen.

Proskauer.

Bericht über Patente

von **Rud. Biedermann.**

Jean Jac. Thyss in Baku, Kaukasus. Apparat zum innigen Vermischen der Gase in den Bleikammern. (D. P. 30211 vom 27. Juni 1884.) Die Bleikammer ist in mehrere Abtheilungen getheilt, von denen eine um die andere mit aus durchlochten Bleiplatten hergestellten Säulen ausgefüllt ist. In die leeren Abtheilungen strömt der Wasserdampf. Das Gasgemisch wird gezwungen, von oben nach unten durch die Oeffnungen der Bleiplatten zu strömen, wodurch eine innige Vermischung erreicht wird. Aus der letzten Abtheilung werden die nicht condensirten Gase mittelst eines Dampfstrahlgebläses abgesaugt.

P. Manhès in Lyon, Frankreich. Verfahren zur Behandlung gold- und silberhaltiger Mineralien und anderer Stoffe. (D. P. 30419 vom 22. Juli 1884.) Das Verfahren besteht

darin, dass die feingemahlenen Substanzen, welche Gold und Silber enthalten, ohne dass sie vorher geröstet, mit pulverisirtem Salmiak gemischt werden. Das so bereitete Gemisch wird dann bei niedriger Temperatur so lange erhitzt, bis die auftretenden Ammoniakdämpfe verschwunden sind. Alsdann sind die Edelmetalle in Chlorverbindungen übergeführt, welche nach bekannten Methoden weiter verarbeitet werden.

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, vorm. Rössler in Frankfurt a./M. Ofen zur Erzielung hoher Temperaturen für Laboratoriumszwecke. (P. P. 30208 vom 17. Juni 1884.) Die Verbrennungsluft wird in Kanälen vorgewärmt. Die Verbrennung des Gases findet innerhalb eines den Tiegel fast ganz umgebenden Mantels statt. Die Verbrennungsgase durchziehen einen Vorwärmapparat und treten in einen kleinen Schornstein, in welchem der nöthige Zug durch die Flamme eines Bunsenbrenners erzeugt wird.

G. Gehring in Landshut. Ueberziehen von Metallen, Glas, Thonwaaren und Steinen mit Aluminium oder Aluminiumbronze. (D. P. 29891 vom 12. Mai 1884.) Eine Mischung von fettsaurer und harzsaurer Thonerde mit ätherischen Oelen und Aluminium- oder Aluminiumbronzepulver wird auf die Gegenstände aufgetragen. Unter Umständen soll der Mischung noch Wismutborat oder basisches Wismutnitrat zugesetzt werden. Dann wird die Masse eingebrannt.

Thorsten Nordenfelt in London und Algernon Meurling in Christianstadt. Verfahren zur Herstellung eines baumwollehaltigen Schiesspulvers. (D. P. 30676 vom 21. August 1884.) An Stelle von Kohle wird Baumwolle oder andere vegetabilische Faser, welche durch Behandeln mit gasförmiger Salzsäure zum Zerfallen gebracht ist, verwendet.

V. L. Ch. Daix in St. Quentin und A. L. Possoz in Paris. Verfahren zur Zuckerfabrikation. (D. P. 30686 vom 9. Mai 1884.) Das Osmosewasser wird mit Kalk in dem Verhältniss, dass auf 100 Theile Zucker 100 bis 120 Theile entfallen, versetzt und die hierbei entstandene steife Gallerte durch Erhitzen in flüssigen Zustand übergeführt, worauf sich ein Kalksaccharat von hohem Kalkgehalt in Pulverform niederschlägt. Dieses wird in der Filterpresse mit heissem Wasser ausgewaschen und statt Kalkmilch zur Scheidung verwandt.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a./Rhein. Verfahren zur Darstellung des Tetrahydroparachinanisols, Methylesters des Tetrahydroparaoxychinolins, genannt »Thallin«. (D. P. 30426 vom 18. Juni 1884.) Das im Patente No. 28324 (Bd. XXVII, Ref. S. 393) beschriebene Parachinanisol nimmt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure oder anderen zur Hydrirung geeigneten Reagentien Wasserstoff auf und

geht in eine tetrahydrirte Base, das »Tetrahydroparachinanisol«, von der Zusammensetzung $C_{10}H_{13}NO$ über. — Bei der Einwirkung von Halogenalkylen, sowie von Benzylchlorid auf die Base entstehen alkylirte bezw. benzylirte Verbindungen. — Die Base giebt mit Säuren grün gefärbte Salze und hat deshalb den Namen Thallin erhalten.

J. H. Loder in Utrecht. Bereitung von Farbstoffen durch Einwirkung einer in alkoholischer Gährung befindlichen Zuckerlösung auf aromatische Verbindungen. (D. P. 30363 vom 18. Juni 1884. 3. Zusatz zu D. P. 23962; vergl. S. 40 und Bd. XVI, S. 2542.) Bei den in dem Hauptpatent und den Zusätzen gegebenen Vorschriften können die Kalisalze theilweiss durch Ammoniumsalze, das Catechin, Phloroglucin und Orceïn durch Sulfocyansäure und Salpetersäure ersetzt werden.

G. H. Underwood in Manchester. Neuerungen im Indigo-Zeugdruck. (Engl. P. 421 vom 2. Januar 1884.) Der zu bedruckende Stoff wird gebeizt mit Schwefelarsen, entweder verdickt mit Stärke, oder gelöst in Alkali oder Alkalicarbonat. Das so gebeizte Zeug wird mit folgendem Präparat bedruckt. Von dem Indigo wird nicht eine Küpe hergestellt, sondern derselbe wird mit Wasser oder Alkalilösung zu einem Brei vermahlen. Dieser wird mit Stärke oder einem anderen Verdickungsmittel versetzt. Darauf wird noch starke Natronlauge zugemischt, und die Masse ist fertig zum Drucken. Durch die Operation des Dämpfens wird der Indigo zu Indigweiss reducirt. Bei den folgenden Processen, Verweilen der Zeuge in den Oxydirräumen, Waschen u. s. w. wird durch Sauerstoffaufnahme das Indigblau zurückgebildet.

M. Meyer in Berlin. Herstellung eines Lösemittels, um alte Lackanstriche zu beseitigen. (D. P. 30366 vom 19. Juli 1884.) Die Masse wird aus 5 Theilen 36procentigem Wasserglas, 1 Theil 40procentiger Natronlauge und 1 Theil Salmiakgeist erhalten.

J. A. Lighthipe in Berlin. Galvanisches Element, System »Lighthipe«. (D. P. 30086 vom 29. Mai 1884.) Dieses Element besteht aus einem Gefäss aus Glas oder emaillirtem Gusseisen, welches in seinem Innern einen Hohlcylinder aus Eisendrahtgewebe oder gelochtem Eisenblech aufnimmt. In diesen Hohlcylinder wird der von der Innenwand durch Gummiringe isolirte Zinkkolben placirt, während in den zwischen dem Hohlcylinder und der Gefässwand verbleibenden Raum Eisenspäne eingefüllt werden. Das Gefäss wird sodann mit einer gesättigten Natronlauge angefüllt.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Pyrochemische Untersuchungen von Carl Langer und Victor Meyer (*Braunschweig bei Vieweg* 1885). Die Verfasser theilen in einer besonderen Brochüre die Ergebnisse von Untersuchungen mit, über deren Plan und Zweck sie bereits in *diesen Berichten* XV, 2769 Andeutungen gemacht haben. Es war ihre Absicht, die Verminderung der Dampfdichte des Chlors und des Broms in hoher Temperatur so weit zu verfolgen, als es für das Jod bereits geschehen, um festzustellen, dass eine Dissociation der Halogenmoleküle in zwei einzelne Atome als Ursache der Veränderlichkeit angesehen werden dürfe. Sie gedachten die Dissociation zu vermehren durch möglichst hochgesteigerte Temperatur und durch Verdünnung der Halogene mit einem indifferenten Gase. In ersterer Beziehung ist es ihnen gelungen, in einem eigens construirten Gebläseofen, dessen Einrichtung ausführlich beschrieben wird, bedeutend höhere Temperaturen zu erzielen, als bisher bei ähnlichen Versuchen zur Anwendung kamen. In einem Platinrohr, welches den Ofen an geeigneter Stelle durchsetzte, schmolzen Proben von Schmiedeeisen und von Palladium und ebenso Splitter von Berliner Porzellan. Die Temperatur des Heizraumes lag also zwischen dem Schmelzpunkte des Palladiums (ca. 1500°) und demjenigen des Platins (1779° nach den zuverlässigsten Angaben). Um die Temperatur auf luftthermometrischem Wege unmittelbar zu bestimmen, musste zunächst nachgewiesen werden, dass Platin bei der hohen Temperatur für die benutzten Gase noch undurchdringlich sei. Die Versuche lehrten, dass Stickstoff und Sauerstoff von dem weissglühenden Platin nicht in merklicher Menge durchgelassen werden, obwohl dasselbe gewisse Mengen Sauerstoff zu absorbiren vermag. Danach konnte ferner durch Verdrängungsversuche bewiesen werden, dass Sauerstoff und Stickstoff bis zu der hohen Temperatur des

Ofens sich in gleicher Weise ausdehnen. Aus diesem wichtigen Resultate darf mit grosser Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, dass der Ausdehnungscoëfficient der beiden Gase noch derselbe sei, wie bei niedrigen Temperaturen. Unter dieser Voraussetzung konnte endlich die Temperatur des Heizraumes nach bekannter Methode (*diese Berichte* XIII, 863, XV, 141) gemessen werden; dieselbe fand sich im Mittel gleich 1690°.

Diese Temperatur konnte indessen für die Untersuchung der Dampfdichte von Chlor und Brom nicht ausgenutzt werden. Denn die Verfasser fanden, dass sich reichliche Mengen von Bromid und Chlorid bilden, wenn weissglühendes Platin mit den Halogenen in Berührung kommt, während bekanntlich bei Rothgluth Chlorid und Bromid des Platins sich in die Elemente spalten und metallisches Platin nicht merklich von den Halogenen angegriffen wird. Diese interessante Thatsache wird von den Verfassern auf die grössere Reaktionsfähigkeit der dissociirten Halogenatome zurückgeführt, welche bei Weissgluth zugegen sind.

Da ausser Platin kein geeignetes Material für die Apparate zur Verfügung stand, so mussten die Versuche auf niedrigere Temperaturen beschränkt bleiben und unter diesen Umständen zeigte sich auch starke Verdünnung mit einem indifferenten Gase nicht ausreichend, um die Dissociation der Halogenmoleküle zur Vollendung zu bringen. Die ausgeführten Versuche ergaben, dass die Dampfdichte des Broms selbst bei einer Verdünnung mit dem 11fachen Volum Stickstoff bei 900° noch normal ist; bei 1200° war die Dichte von 5.5 auf 4.3 reducirt und bei beginnender Weissgluth (ca. 1400 — 1500°) auf 3.5. Die Dampfdichte des Chlors fand sich bei 1200° noch unter allen Umständen normal, bei 1400° mit Stickstoff vermischt aber von 2.45 auf 2.02 vermindert. Auf die Hälfte wie bei dem Jod konnte demnach die Dichte der beiden andern Halogene bisher nicht reducirt werden.

Die hohe Temperatur ihres Ofens haben die Verfasser weiter noch benutzt, um den Einfluss derselben auf verschiedene andere Gase zu studiren. Kohlenoxyd fand sich bei 1200° noch unverändert, bei 1690° aber war dasselbe partiell in Kohlenstoff und Kohlensäure zersetzt, wodurch die Dampfdichte vergrössert erschien. — Kohlensäure zeigte zwar deutliche Spuren von Dissociation, doch war dieselbe nicht bedeutend genug, um sich in der Dampfdichte bemerklich zu machen. — Stickoxydul wird schon bei 900° vollständig zersetzt; Stickoxyd bleibt bei 1200° unverändert, zerfällt aber bei 1690° vollständig in Sauerstoff und Stickstoff. — Salzsäure erleidet gegen 1700° sehr beträchtliche Dissociation, welche am deutlichsten dadurch zu erkennen ist, dass der freie Wasserstoff durch die Wände des Platingefässes hindurch diffundirt und entweicht. Auf gleiche Weise

war eine Spaltung des Wasserdampfes schon bei 1200° deutlich nachweisbar. — Schwefelwasserstoff wird beim Durchleiten durch den weissglühenden Apparat vollständig zerlegt. — Gegen 1700° bleibt nach diesen Versuchen kaum irgend ein zusammengesetztes Gas unverändert. Horstmann.

Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Detonation in festen und flüssigen Explosivstoffen von Berthelot (*Compt. rend.* 100, 314). Die untersuchten Sprengstoffe (Schiessbaumwolle, Nitromannit, Nitroglycerin u. s. w.) befanden sich in engen Metallröhren, welche durch die Explosion zerrissen wurden. Die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Explosion fortpflanzte, betrug in manchen Fällen mehr als 7000 m in der Sekunde. Bei dem flüssigen Nitroglycerin war dieselbe am kleinsten (1078 bis 1385 m), etwas grösser bei dem Dynamit (2668 m im Mittel). Die Geschwindigkeit variirt mit der Natur und dem Durchmesser der Röhren und mit der Dichtigkeit der Ladung. Horstmann.

Neue Kältemaschine auf die Anwendung physikalisch-chemischer Erscheinungen gegründet von R. Pictet (*Compt. rend.* 100, 329). Verfasser hofft einen Vortheil durch die Anwendung von Flüssigkeitsgemischen zu erlangen, welche sich bei niedrigen Temperaturen in ihre Bestandtheile zerlegen. Die Verdunstung solcher Gemische würde bei niedriger Temperatur unter verhältnissmässig hoher Spannung stattfinden, während bei höherer Temperatur, bei welcher die Dämpfe wieder condensirt werden sollen, die Spannkraft durch die Vermischung vermindert ist. Es werden Beobachtungen mitgetheilt über die Dampfspannung eines Gemisches von Kohlensäure und schwefliger Säure im Vergleich zu der Spannung der reinen schwefligen Säure. Horstmann.

Das Molekularvolum von Joachim Sperber (*Chem. Centralbl.* XVI, 1—2 und 33). Nach der Ansicht des Verfassers ist der Begriff des Molekularvolums zur Zeit nicht genügend klar, er sucht daher eine bessere Definition dafür zu geben. Mylius.

Eine neue Methode der Bestimmung des Dampfdrucks von festen Körpern und Flüssigkeiten und der Dampfdruck des Eisessigs von W. Ramsay und S. Young (*Chem. Soc.* 1885, I, 42—45). In dem durch Figur anschaulich gemachten Apparat fliesst die tropfenweise zugelassene Flüssigkeit an dem Thermometer herab, dessen Gefäss mit Baumwolle, oder für den Fall, dass diese von der zu untersuchenden Substanz angegriffen wird, mit Asbest umwickelt ist. Soll der Druck eines starren Körper bestimmt werden, so wird

das, wie angegeben, präparirte Thermometer zuvor wiederholt in den geschmolzenen Körper eingetaucht. Dieselbe Umwicklung des Thermometers empfiehlt sich bei Bestimmung des Siedepunkts unter Atmosphärendruck; denn auch bei Ueberhitzung des Dampfes behält die mit dem Thermometer in Berührung befindliche Flüssigkeit die richtige Siedetemperatur, weil sie eine freie Oberfläche zur Verdampfung hat. Mit Hilfe des neuen Apparats wurde der Druck des Dampfes von starrem und flüssigem Eisessig für über hundert Temperaturen zwischen -5.68^0 und $+117^0$ bestimmt und durch Interpolation wurden die folgenden Werthe erhalten:

Temperatur	Druck in Millimetern starr	flüssig	Temperatur	Druck
-5.68^0	1.3	—	60^0	88.3
0	2.02	3.50	70^0	137.1
10	5.19	6.34	80^0	202.0
20	—	11.80	90^0	292.8
30	—	19.90	100^0	416.5
40	—	34.00	110^0	582.6
50	—	56.20	117.15^0	717.9

Vergl. die etwas abweichenden Zahlen von Regnault (*Mémoires de l'Acad.* 1862), Landolt (*Ann. Chem. Suppl.* VI, 157) und Wüllner (*Pogg. Ann.* 103, 529). Schotten.

Erstarrungstemperatur des Stickstoffs und des Stickoxyduls; Beziehung zwischen Temperatur und Druck des flüssigen Sauerstoffs von K. Olszewski (*Compt. rend.* 100, 350—352; vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 401). Indem Verfasser Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd im flüssigen Zustande niedrigem Druck aussetzte, beobachtete er sehr niedrige Temperaturen; hierdurch und mit verbesserten Apparaten, in welchen 12—15 ccm der flüssigen Gase unter kritischem Druck dargestellt werden konnten, bestimmte er folgende Werthe. Flüssiger Stickstoff erstarrt bei -214^0 und 60 mm Druck; sein kritischer Punkt liegt bei -146^0 unter 35 Atmosphären; bei 4 mm Druck wurde die Temperatur -225^0 erreicht. Flüssiges Kohlenoxyd beginnt unter 100 mm Druck bei -207^0 zu erstarren, ist bei -211^0 völlig in eine schneeige Masse übergegangen und zeigt bei 4 mm Druck die Temperatur -220.5^0. Für Sauerstoff ergaben sich folgende Zahlen:

Druck (atm.)	Temperatur	Druck (atm.)	Temperatur
50.8 (krit.)	— 118.8° (krit.)	13.7	— 146.8°
49.7	— 119.5°	12.3	— 148.6°
47.6	— 120.7°	10.24	— 151.6°
46.7	— 121.6°	8.23	— 155.6°
45.5	— 122.6°	6.23	— 159.9°
43.0	— 124.0°	4.25	— 166.1°
40.4	— 125.6°	2.16	— 175.4°
38.1	— 126.8°	1.00	— 181.4°
36.3	— 128.0°	9 mm Hg	— 211.5°
34.4	— 129.0°	4 mm Hg	noch flüssig
32.6	— 130.3°		

Gabriel.

Ueber die Auflösung des Magnesiumcarbonats durch Kohlensäure von R. Engel (*Compt. rend.* 100, 352—355). Verfasser findet, dass die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser auch bei den eine Atmosphäre übersteigenden Drucken (vgl. Engel und Ville, *diese Berichte* XIV, 2415) durch die Formel $x^m = ky$ (vgl. Schlösing, *Jahresb. f.* 1872, 26) gegeben werden kann, in welcher x die Spannung, y das Bicarbonat, m (= 0.362) und k (= 0.0398) Constanten bedeuten, welche durch Versuche zu ermitteln sind. Der Umstand, dass andere Forscher andere Werthe für die Löslichkeit gefunden haben, findet darin seine Erklärung, dass sie Magnesiumhydrocarbonat benutzten, mit welchem man die Grenze der Löslichkeit viel langsamer, als bei Anwendung von Magnesiumcarbonat ($MgCO_3 + 3H_2O$) und Kohlensäure erreicht. Gabriel.

Ueber die Wirkung des Schwefels auf rothen Phosphor von F. Isambert (*Compt. rend.* 100, 355—356). Die Wärmeentwicklung bei der Vereinigung von Schwefel mit rothem Phosphor ist abhängig von der Temperatur, bei welcher der letztere bereitet wurde. Das Handelsprodukt, welches bei niedriger Temperatur hergestellt ist, vereinigt sich bei 180° mit Schwefel unter schwacher Explosion, während ein bei höheren Wärmegraden bereiteter rother Phosphor sich bei 260° nur langsam und unvollständig mit Schwefel verbindet. Gabriel.

Verbindungen des Platins und des Arsens von D. Tivoli (*Gazz. chim.* 487—491). Leitet man in eine Lösung von $PtCl_4$ (entsprechend 2 g Platin) in (60 ccm) Wasser einen raschen Strom von reinem, wasserstoffhaltigem AsH_3, so erhält man nach der Gleichung: $PtCl_4 + H_3As + H_2O = PtAsOH + 4HCl$ Platinarsenhydroxyd in

Form schwarzer Flocken, in concentrirterer Lösung (30 ccm) in Form schwarzer Blättchen. Der Niederschlag kann nicht ohne Zersetzung weder mit Wasser, noch mit Alkohol gewaschen, aber ohne Gefahr bei 120—130° getrocknet werden.

Concentrirte H_2SO_4 zersetzt ihn in der Wärme schnell und vollständig nach der Gleichung: $2\,PtAsOH + 2\,H_2SO_4 = Pt_2 + As_2O_3 + 3\,H_2O + 2\,SO_2$. Im trockenen Kohlensäurestrom stark erhitzt zersetzt er sich folgendermaassen unter Bildung einer neuen Arsenplatinverbindung: $6\,PtAsOH = As_2O_3 + 2\,Pt_3As_2 + 3\,H_2O$. Es folgt genaue Beschreibung der Analyse der dargestellten neuen Substanzen.

Donnstedt.

Ueber einige ammoniakalische Verbindungen des Uranylchlorids von Friedrich Ferd. Regelsberger (*Ann.* 227, 119—132). Verhält sich Uranyldichlorür, UrO_2Cl_2, gegen trockenes Ammoniak wie die Chlorverbindung eines Säureradikals, oder eines positiven Radikals, d. h. bildet sich zunächst ein Uranyldiamid, $UO_2(NH_2)_2$, oder ein Uranylammoniumchlorid, z. B. $(UO_2)(NH_3Cl)_2$? — Zur Darstellung des Uranyldichlorürs wurde das gelbe Oxyd, UO_3, durch Glühen im Wasserstoffstrom zum braunen Oxydul, UO_2, reducirt, letzteres portionsweise (0.1—0.3 g) in mehreren Schiffchen im Verbrennungsrohr bei Rothgluth zunächst nochmals reducirt, dann Kohlensäure und schliesslich luftfreies Chlor darüber geleitet. Nachdem sich die Vereinigung unter Verglimmen vollzogen hat, behandelt man das Produkt mit Aether, welcher unangegriffenes Oxydul zurückläßt und das Chlorid löst; letzteres bleibt nach dem Verdunsten des Aethers in warzenförmig gruppirten, gelben Nadeln von der Zusammensetzung $UO_2Cl_2 + 2\,C_4H_{10}O$ zurück, welche den Krystalläther vollkommen nur unter tief gehender Zersetzung abgeben. Leitet man trockenes Ammoniak in die gelbe, ätherische Lösung ein, so fällt ein eigelber, flockiger Niederschlag aus, welcher bei Abschluss feuchter Luft abgesogen und kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet ein hellgelbes Pulver von der Formel $UO_2(NH_3Cl)_2 + C_4H_{10}O$ darstellt und, bis zur Gewichtsconstanz im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt, schliesslich annähernd dem Ausdruck $UO_2(NH_3Cl_2)$, Uranyldiammondichlorür entspricht. In Berührung mit trockenem Ammoniakgas nimmt ätherhaltiges Uranyldichlorür mehr als 3, und Uranyldiammonchlorür stets nur 1 Molekül Ammoniak unter Orangerothfärbung auf; im letzteren Fall entsteht reines Uranyltriammondichlorür, $UO_2 . (NH_3Cl)NH_3 . NH_3Cl)$, im ersteren scheint demselben etwas Tetrammonverbindung beigemischt zu sein. Durch kaltes Wasser wird Uranyldiammondichlorür theils nach der Gleichung $UO_2(NH_3Cl)_2 + 2\,H_2O = UO_2(OH)_2 + 2\,NH_4Cl$, theils nach der Gleichung $3\,UO_2(NH_3Cl)_2 + 3\,H_2O = U_2O_7(NH_4)_2 + UO_2Cl_2 + 4\,NH_4Cl$ zersetzt. Die erstere Reaktion überwiegt beträchtlich und zwar in noch

höherem Maasse bei Anwendung kochenden Wassers. Die oben erwähnte Tetrammonverbindung giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur, der Triammonkörper bei gelinder Wärme Ammoniak ab; im letzteren Fall entsteht die eigelbe Diammonverbindung, doch ist die Zersetzung schon bei 100° tiefer eingreifend, und das Produkt wird missfarbig. Aehnlich tritt beim Erwärmen des Uranyldiammonchlorürs zugleich mit dem Ammoniak Chlor aus, beim Glühen hinterbleibt ein chlor- und stickstofffreier Rückstand. — Die Einwirkung des Ammoniaks auf alkoholische Uranyldichlorürlösung ergab keine constant zusammengesetzten Produkte. Gabriel.

Löslichkeit von Gyps in Lösungen von Chlornatrium, Chlorcalcium und Salzsäure von G. Lunge (*Chem. Ind.* 8, 2. — *Society of Chem Ind.* 4, 31). Gyps wird von Salzsäure in erheblichster, mit Concentration und Temperatur wachsender Menge gelöst. Geringer und mit der Concentration etwas wachsend, in der Hitze aber abnehmend ist die Löslichkeit in Chlornatrium, noch schwächer in Chlorcalcium. Schertel.

Einwirkung von chlorsauren Salzen auf metallene Eindampfgefässe von G. Lunge (*Chem. Ind.* 8, 4. — *Society of Chem. Ind.* 4, 32). Es wurde die Einwirkung der Chloratlaugen auf Gefässe aus Gusseisen, Schmiedeisen und Blei untersucht. Diese Metalle werden sämmtlich von den betreffenden Laugen angegriffen, am meisten von der in der Fabrikation entstehenden gemischten Lauge von Chlorcalcium und Calciumchlorat. Der Angriff ist am schwächsten auf das Gusseisen, am stärksten auf das Blei; berechnet man die Wirkung auf die Menge des zerstörten Chlorates, so ist der Unterschied zwischen den Metallen nur gering. Schertel.

Reducirende Wirkung von Koks auf die in Schwefelsäure gelöste Salpetersäure (im Gay-Lussacthurm) von G. Lunge (*Chem. Ind.* 8, 2. — *Soc. of Chem. Ind.* 4, 31.) — Nach früheren Beobachtungen des Verfassers enthält die Nitrose des Gay-Lussacthurmes stets nur salpetrige Säure. Nach neueren Versuchen wird die in der Schwefelsäure gelöste Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher aber bei erhöhter durch die Berührung mit Koks vollständig zu salpetriger Säure reducirt, wodurch sich das ausschliessliche Auftreten dieser einen Oxydationsstufe in der Nitrose erklärt. Schertel.

Wie das Selen in die Salzsäure gelangt von Edward Divers (*Soc. of Chem Ind.* 4, 33). Das Selen geht bei der Sulfatdarstellung mit den ersten Antheilen der Salzsäure über und färbt dieselbe gelb. In dem farblosen Gase befindet es sich als Se_2Cl_2, welches aus dem in der Schwefelsäure gelösten Seleniumsulfoxyd nach folgender Gleichung entsteht: $2\,SeSO_3 + 2HCl = Se_2Cl_2 + SO_4H_2 + SO_3$. Das Chlor-

selen ist für sich nur wenig, mit den Dämpfen der Salzsäure leicht flüchtig. Schertel.

Ueber Verbindungen der Haloïde des Silbers mit Farbstoffen von M. Carey Lea (*Americ. Journ. of Science* 29, 53). Werden die frisch gefällten Haloïde des Silbers mit Farbstoffen in Berührung gebracht oder bei Gegenwart der Farbstoffe gefällt, so entstehen Farblacke, aus welchen der Farbstoff nicht ausgewaschen werden kann. Die Farbe derselben entspricht nicht immer der des Farbstoffes, auch werden bisweilen die verschiedenen Haloïde durch den gleichen Farbstoff in verschiedener Weise gefärbt. Schertel.

Ueber Monazit-führende Sande von Caravellas (Bahia, Brasilien) von H. Gorceix (*Compt. rend.* 100, 356-358). Die vom Verfasser untersuchte Substanz bestand aus kleinen, glänzenden, gelben Monazitkrystallen mit wenig Titaneisen, welches durch einen Magneten entfernt wurde, und enthielt farblose Körnchen einer anderen Beimischung. Das feingepulverte Mineral (Dichte 5.1) liess bei Behandlung mit Schwefelsäure 3.4 pCt. SiO_2 und 6.3 pCt. ZrO_2 zurück, während der in die Lösung übergegangene Antheil [1.1 pCt. CaO, 25.7 pCt. P_2O_5, 28.0 pCt. CeO und 35.8 pCt. (DiO + LaO?)] der Formel P_2O_5 3(CeO, DiO, LaO?) entspricht. Gabriel.

Eine neue Form des Luftthermometers von George Beilby (*Soc. of Chem. Ind.* 4, 40).

Luft- oder Wasserstoffthermometer für niedrige Temperaturen von J. J. Coleman (*Soc. of Chem. Ind.* 4, 43).

Beschreibung eines verbesserten Thermometers zur Messung hoher Temperaturen von James Murrie (*Soc. of Chem. Ind.* 4, 45).

Organische Chemie.

Ueber die Propionsäure, das Propionylbromid und das Dipropionylcyanid von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim.* 8, 387—391). Der Siedepunkt des Propionylbromids liegt bei 103.5 bis 104° (M. Sentini fand ihn zu 96—98°). Bei der Einwirkung auf Silbercyanid entsteht ein Körper vom Schmelzpunkt 59° und der Siedetemperatur 200—210°, welchem nach Analyse und Dampfdichte die Formel $(CH_3CH_2COCN)_2$ zukommt. Dieses Di-propionylcyanid ist wahrscheinlich identisch mit einem von Claisen und Moritz

(*diese Berichte* XIII, 2121) unter dem Namen Dipropionyl-Dicyanür beschriebenen flüssigen Produkt und homolog dem Diacetyldicyanür von Hübner. Mylius.

Ueber Acetyl-β-imidobuttersäureäther durch Condensation des Acetessigäthers mit Acetamid von F. Canzoneri und G. Spica (*Gazz chim.* XIV, 491—492). Durch Kochen der oben angeführten Substanzen am Rückflusskühler in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter 40mm Quecksilberdruck erhielten Verfasser eine gegen 225° siedende Substanz, welche zu bei 64—65° schmelzenden, durchsichtigen harten Krystallen erstarrt. Die Substanz ist unlöslich in kaltem, ohne Zersetzung in heissem Wasser löslich, und sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Nach der Analyse kömmt ihr die Formel $C_8H_{13}NO_3$ zu und ist sie die Acetylverbindung des Paraamidoacetessigäthers Duisberg und Precht's (*diese Berichte* XI, 1193) oder besser des β-Imidobuttersäureäthers. Knorr, (*diese Berichte* XVII, 1635.) Beim Erwärmen mit conc. Säuren oder Kalilauge liefert die Substanz in erster Phase β-Imidobuttersäureäther und Essigsäure, in zweiter Phase Ammoniak. Dennstedt.

Ueber einige neue Paraffine von K. B. B. Sorabji (*Chem. Soc.* 1885, I, 37—41). Das durch mehrtägige Digestion von Cetyljodid mit Alkohol, Zink und concentrirter Salzsäure dargestellte und durch Waschen mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure, Soda und Wasser gereinigte Cetan, $C_{16}H_{34}$, siedet bei 278° und erstarrt in der Kälte zu Krystallen, die bei 18—20° schmelzen. Es gleicht in jeder Beziehung dem Dioctyl von Zinke (*Ann Chem.* 152, 16) und Eichler (*diese Berichte* XII, 1882). Dicetyl, $C_{32}H_{66}$, entsteht durch Digestion einer ätherischen Lösung von Cetyljodid mit Natrium und successive Behandlung mit Alkohol und Wasser. Die durch Auskochen mit Alkohol gereinigten Krystalle schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus aus heissem Eisessig bei 90° und sieden weit über 360°. In kaltem Eisessig sind sie fast unlöslich, unlöslich in Alkohol und in Aether. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie bis 150° weder gelöst noch geschwärzt. In den Mutterlaugen waren keine Nebenprodukte nachzuweisen. Bei der Digestion eines Gemisches von Aethyljodid und Cetyljodid in ätherischer Lösung mit Natrium wurde neben Dicetyl ein bei etwa 312° siedender, in der Kälte erstarrender Kohlenwasserstoff erhalten, wahrscheinlich Aethyl-Cetyl. Diheptyl, $C_{14}H_{30}$, aus dem nach Möslinger (*Ann. Chem.* 185, 55) dargestellten Heptyljodid bei der Einwirkung von Natrium gewonnen, siedet bei 245° und schmilzt nach dem Erstarren wieder gegen 10°. Schotten.

Ueber die optische Inactivität der Cellulose und speciell derjenigen, welche aus der Auflösung der Baumwolle in Kupferoxydammoniak gefällt wird von A. Béchamp (*Compt. rend.* 100,

368—370 (vgl. *diese Berichte* XVIII, 113 R.). Wenn man die kupferammoniakalische Lösung der Baumwolle mit Essigsäure versetzt, die entstehende Fällung (welche nach dem Benetzen mit Schwefelsäuretrihydrat sich durch Jodtinktur bläut) auswäscht und in Salzsäure löst, so zeigt diese Lösung zunächst kein Drehungsvermögen, erlangt es aber in immer höherem Grade mit der Dauer der Aufbewahrung; nach 2 Tagen beträgt $(\alpha)_j = +40^0$; die Lösung wird dabei immer tiefer gelb, bläut sich nicht mehr mit Jodtinktur und giebt mit Wasser keine Fällung mehr. Die aus Cuprammoniumlösung abgeschiedene Cellulose ist also inactiv und verdankt ihre eventuelle Activität in salzsaurer Lösung einer tieferen durch Säure und Zeitdauer bedingten Zersetzung.

Gabriel.

Entziehung und Einführung von Wasser in die Cellulose von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Society of Chem. Ind.* IV, 7). Diese Publication, welche mehr mit Besprechung früherer Beobachtungen als mit Darlegung neuer Versuche sich befasst, ist im Auszuge nicht wiederzugeben.

Schertel.

Beiträge zur Kenntniss der Perkin'schen Reaktion von Rudolf Fittig (*Ann.* 227, 48—96). Nach einer kurzen Einleitung (48—53) (vgl. *diese Berichte* XVI, 1346) theilt Verfasser die nachstehenden drei Untersuchungen mit, von denen die erste und dritte theilweise bereits kurz in diesen Berichten publicirt worden sind.

1. Ueber die Bildung von Phenylangelicasäure und Phenylmethakrylsäure und über das Verhalten der Acetylmilchsäure; von Frank L. Stocum; (*Ann.* 227, 53—61.)

1. Einwirkung von Benzaldehyd auf Essigsäureanhydrid und buttersaures Natrium; Resultate sind bereits in *diesen Berichten* XVI, 1437 mitgetheilt. 2. Ein Gemisch gleicher Moleküle Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und propionsaures Natrium lieferte durch 142stündiges Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohr nur Phenylmethakrylsäure (Schmp. 78°) ohne eine Spur Zimmtsäure. 3. Gemische von Benzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid werden auf verschiedene Temperaturen erhitzt, und die Reaktionsprodukte auf Phenylmilchsäure untersucht, da Verfasser glauben, dass der Entstehung der Zimmtsäure die folgende Reaktion vorangeht: $C_6H_5COH + CH_3COONa = C_6H_5 . CH(OH) . CH_2 . CO_2Na$. Phenylmilchsäure tritt jedoch nicht auf, weil, wie besondere Versuche zeigten, bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid Acetylphenylmilchsäure $C_6H_5 . CH(OC_2H_3O) . CH_2 . CO_2H$, folglich auch Phenylmilchsäure, schon bei 115—120° d. h. unterhalb der Temperatur (125°), bei welcher Benzaldehyd auf Natriumacetat einwirkt, in Zimmtsäure übergeht. Acetylmilchsäure, aus Phenylmilchsäure durch zweistündiges Erhitzen mit Acetanhydrid auf 100° bereitet, schmilzt bei 100.5°.

Gabriel.

2. Phenyloxypivalinsäure und einige Derivate derselben; von Philipp Ott (*Ann.* **227**, 61—79). Um einen klaren Einblick in den Bildungsprocess der Phenyloxypivalinsäuren (Fittig Jayne, *diese Berichte* XVI, 408) zu gewinnen, wurde die folgende Untersuchung ausgeführt. Digerirt man ein Gemisch von Benzaldehyd, Isobuttersäureanhydrid und Natriumisobutyrat 6—8 Stunden bei 100° im geschlossenen Rohr, nimmt das Reaktionsprodukt mit Wasser auf, versetzt und schüttelt es mit Natriumcarbonat, und extrahirt das ungelöste Oel mit Aether, so hinterbleibt nach Verdunsten des letzteren ein Gemisch, aus welchem durch Wasserdampf Benzaldehyd und ein Kohlenwasserstoff β-Butenylbenzol abgeblasen wird, während das Anhydrid der Isobutyrylphenyloxypivalinsäure (Oel) zum Theil unverändert zurückbleibt, und zum grössten Theil sich in die Säure selbst verwandelt. Letztgenannte wird durch das Bariumsalz gereinigt, aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 65°, ist in Wasser schwer, in anderen Lösungsmitteln leicht löslich und hat die Formel $C_6H_5 . CH(OC_4H_7O) . C(CH_3)_2 . CO_2H$; ihr Bariumsalz $(C_{15}H_{19}O_4)_2Ba + 2H_2O$ schiesst aus wässrigem Alkohol in haarfeinen Nadeln an und ist in Wasser sehr schwer löslich. Das Calciumsalz enthält ebenfalls $2H_2O$ und ist dem vorigen ähnlich; das Silbersalz ist wasserfrei. Durch Kochen mit Barytlösung zerfällt die Säure in Isobutter- und Phenyloxypivalinsäure. Letztere schmilzt bei 134° und ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht-, in Schwefelkohlenstoff schwerlöslich; ihr Bariumsalz, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in Blättchen, das Calciumsalz enthält ebenfalls $4H_2O$ und ähnelt dem vorangehenden; die Säure beginnt bei 190° Kohlensäure und Wasser abzuspalten, wobei β-Buterylbenzol übergeht. Das oben erwähnte Anhydrid der Butyrylverbindung der Oxysäure war nicht rein zu erhalten; auch als man es aus Phenyloxypivalinsäure und Isobuttersäureanhydrid bereitet hatte, konnte der Ueberschuss des letzteren nicht entfernt werden. Dagegen liess sich durch 10—12stündige Digestion der Oxysäure (1 Mol.) mit Acetanhydrid (2 Mol.) bei 100°, das bei 155° schmelzende, nicht in Wasser, schwer in Alkohol, ziemlich schwer in Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform lösliche Anhydrid $[C_6H_5 . CH(OC_2H_3O) . C(CH_3)_2CO]_2O$ bereiten; daneben in grösserem Betrage Acetylphenyloxypivalinsäure, $C_6H_5 . CH(OC_2H_3O)C(CH_3)_2 . CO_2H$, welche bei 137° schmilzt, schwer in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether löslich ist und monosymmetrische Krystalle bildet ($a : b : c = 1.374 : 1 : 0.8243$; $\beta = 64°34'$; Formen 110, 001, 011, 111, $11\bar{1}$, 100); das Bariumsalz, $(C_{13}H_{15}O_4)_2Ba + 2H_2O$, tritt in kugelig gruppirten Nadeln auf, im Calciumsalz sind ebenfalls $2H_2O$ enthalten. — Wird ein Gemisch von Benzaldehyd und Natriumisobutyrat mit Acetanhydrid (nicht wie zuvor Isobuttersäureanhydrid) über 100

Stunden bei 100° digerirt, so entstehen ebenfalls Phenyloxypivalinsäure resp. die Acetyl- und (in kleiner Menge) die Butyrylverbindungen derselben.

Gabriel.

8. Die Perkin'sche Reaktion in der Fettkörperreihe; von August Schneegans; *Ann.* 227, 79—98 (vgl. *diese Berichte* XVI, 1438). Wird ein Gemisch gleicher Moleküle von Oenanthol, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr 30 Stunden auf 160—170° erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Wasser behandelt und die wasserunlösliche Oelschicht mit Sodalösung anhaltend geschüttelt, so bleibt die Hauptmenge des Oels (wesentlich Condensationsprodukte des Oenanthols) ungelöst, und aus der Sodalösung fallen auf Säurezusatz geringe Mengen einer öligen Säure, welche durch das Calciumsalz gereinigt, Nonylensäure $C_9H_{16}O_2$ darstellt. Ihre Bildung erfolgt gemäss der Gleichung: $C_6H_{13}COH + CH_3CO_2Na = H_2O + C_6H_{13}CH{:}CH.CO_2H$. Die Säure ist ein talgartig riechendes Oel, in Wasser kaum löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig, aber anscheinend nicht ohne partielle Zersetzung unter Atmosphärendruck destillirbar. Das Calciumsalz $(C_9H_{15}O_2)_2Ca + 3H_2O$ bildet Nadelbüschel, ist schwer in kaltem, leichter im siedenden Wasser, leicht in Alkohol löslich; das Bariumsalz ist wasserfrei und amorph, das Silbersalz flockig. Die Säure verbindet sich unter dem Einfluss des Natriumamalgams nicht mit Wasserstoff, dagegen addirt sie Bromwasserstoff unter Bildung von Bromnonylsäure $C_9H_{17}BrO_2$ (flüssig), wenn man sie einige Stunden mit dem 4—5fachen Volumen von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in Berührung lässt. Die Bromverbindung giebt mit Soda eine Lösung, welche schon beim gelinden Erwärmen ein Oel, offenbar Octylen, abscheidet. —

Aus einem Gemisch gleicher Moleküle Oenanthol, Essigsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium entsteht durch 20stündige Digestion bei 110—120 in reichlicher Menge Hexylparaconsäure, $C_{11}H_{18}O_4$, welche in ähnlicher Weise, wie oben die Nonylensäure, isolirt, aus ihrer wässrigen Lösung in farblosen Nadeln krystallisirt, sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser und leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst, bei 89° schmilzt und, selber einbasisch, beim Erwärmen mit Basen, Salze der zweibasischen Hexitamalsäure, $C_{11}H_{20}O_5$, liefert. Hexylparaconsaures Calcium $(C_{11}H_{17}O_4)_2Ca + 2H_2O$ bildet farblose, in kaltem Wasser mässig lösliche Nadeln; das wasserfreie, in heissem Wasser lösliche Silbersalz tritt in glänzenden Nadeln auf. Hexitamalsaures Calcium $C_{11}H_{18}O_5Ca$ ist, wie das Bariumsalz, in heissem Wasser viel weniger löslich, als in kaltem; das Silbersalz ist in Wasser nahezu unlöslich. Bei der Destillation spaltet Hexylparaconsäure Kohlensäure ab, während ein Oel übergeht, welches im wesentlichen Decylensäure $C_{10}H_{18}O_2$

und daneben das Lacton der Hexylbuttersäure (Decylacton) $C_{10}H_{18}O_2$ darstellt. Die Decylensäure ist mit Wasserdämpfen flüchtig, wird durch ihr in Nadeln krystallisirendes Bariumsalz $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ba$ gereinigt, bildet ein in Wasser kaum lösliches Oel, schmilzt nach dem Erstarren bei 10°, giebt ein in undeutlichen Wärzchen krystallisirendes, schwerlösliches Calciumsalz und ein sehr wenig lösliches Silbersalz und nimmt Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigte) auf unter Bildung von Bromdecylsäure (Bromcaprinsäure) $C_{10}H_{19}BrO_2$, welche ein gelbes schweres Oel darstellt und durch Schütteln, schneller beim gelinden Erwärmen, mit verdünnter Sodalösung in Hexybutyrolacton (Decylacton) übergeht. Das ölförmige Lacton siedet unzersetzt bei 281°, besitzt seifenartigen Geruch, ist mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig, und verwandelt sich durch Erwärmen mit Barytwasser in Oxydecylensäure $C_{10}H_{20}O_3$. Selbige erstarrt, aus dem Bariumsalz in Freiheit gesetzt, zu einer Krystallmasse, geht aber im Exsiccator und schneller beim Erwärmen mit angesäuertem Wasser in das Lacton über; ihr Bariumsalz $(C_{10}H_{19}O_3)_2Ba + H_2O$ bildet rhombische, sternförmig gruppirte Tafeln, das wasserfreie Silbersalz kleine Nadeln.

Die vorstehend beschriebenen Resultate sind vollständig denen analog, welche Jayne (*diese Berichte* XVI, 406) mit Benzaldehyd, Natriumsuccinat und Acetanhydrid erhielt. Die Constitution der Verbindungen wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

Hexitamalsäure, $C_6H_{13}CH(OH) . CH(CO_2H) . CH_2 . CO_2H$.

Hexylparaconsäure, $C_6H_{13} . \begin{cases} CH . CH(CO_2H) . CH_2. \\ O \text{———} \cdots \text{———} CO. \end{cases}$

Decylacton, $C_6H_{13} . \begin{cases} CH . CH_2 . CH_2. \\ O \text{———} CO. \end{cases}$

Decylensäure, $C_6H_{13} . CH = CH . CH_2 . CO_2H$.

Bromdecylsäure, $C_6H_{13} . CHBr . CH_2 . CH_2 . CO_2H$. Gabriel.

Ueber den Aethylester und das Amid der Normal-γ-oxyvaleriansäure von Edm. Ludw. Neugebauer (*Ann.* **227**, 97—106). Verfasser bereitete nach Conrad (*diese Berichte* XI, 2177) Acetopropionsäure (Lävulinsäure), indem er 500 g Zucker in 1 L Wasser löste, 250 g concentrirte rohe Salzsäure zugab, 6 Stunden im Wasserbad erhitzte, filtrirte, das Filtrat eindampfte und wiederholt mit kleinen Volumen Aether ausschüttelte: es resultirten zwischen 35—45 g Lävulinsäure vom Siedepunkt 225—250°. Die Säure (68 g) verwandelt sich durch wiederholte fraktionirte Destillation in ihren bei 200° siedenden Aethylester (7 g); sie wurde in Portionen von 10 g mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und im Verlauf von 14 Tagen

mit 300 g 4 procentigem Natriumamalgam portionsweise versetzt, in Lösung angesäuert, 5 Minuten am Rückflusskühler gekocht, mit Soda neutralisirt und mit Aether extrahirt; letzterer ergab Valerolacton (6 g) vom Siedepunkt 205—206°. Aus der mit Salpetersäure neutralisirten Lösung des Lactons in Natronlauge erhält man mit Silbernitrat das krystallinische normal-γ-oxyvaleriansaure Silber $C_5H_9AgO_3$, welches in den Aethylester übergeht, wenn man es mit Jodäthyl (nur $^3/_4$ der theoretischen Menge, sonst hält der Ester hartnäckig Jodäthyl zurück) behandelt. Der Ester spaltet sich bei wiederholter Destillation völlig in Alkohol und Valerolacton; sowohl letzteres als auch der Aether verwandelte sich durch Digestion mit dem zehnfachen Volumen bei 0° gesättigten, alkoholischen Ammoniaks bei 100° in γ-Oxyvaleramid $C_5H_{11}NO_2$, welches aus Aether-Alkohol in schimmernden, bei 50° schmelzenden Blättchen anschiesst. Wird durch das im Sieden begriffene Amid etwa $^3/_4$ Stunden lang Luft geleitet, so zerfällt es vollkommen in Ammoniak und Valerolacton. Beim Eindampfen mit Salzsäure oder Kochen mit Natronlauge giebt das Amid die berechnete Menge Salmiak resp. Ammoniak.

Gabriel.

Einwirkung der Salpetersäure auf die Methylamide der Schwefelsäure von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* 3, 417—421). Als Fortsetzung seiner Arbeit über die Einwirkung der Salpetersäure auf Säureamide (s. a. *diese Berichte* XVII, Ref. 167 und Ref. 418) hat Verfasser die Salpetersäure auf das symmetrische Dimethylsulfamid und auf das Tetramethylsulfamid einwirken lassen. 1. Dimethylsulfamid aus Sulfurylchlorid und Methylamin, rhombische Prismen, Schmp. 78°, leicht in Wasser und Alkohol löslich, verhält sich gegen Salpetersäure analog dem Dimethyloxamid, denn es entsteht das symmetrische Dinitrodimethylsulfamid, farblose stark glänzende Krystalle vom Schmp. 90°, kaum löslich in Wasser, aus Benzol umzukrystallisiren. Es verpufft gegen 160°; mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt es Stickoxydul. — 2. Tetramethylsulfamid, aus Dimethylamin und Sulfurylchlorid. (Eigenschaften in Uebereinstimmung mit den von Behrend beobachteten) wird durch Salpetersäure unter heftiger Reaktion zersetzt, indem die theoretische Menge Nitrodimethylamin entsteht.

Mylius.

Einwirkung der Salpetersäure auf einige zweibasische Säuren von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* 3, 422—426). Malonsäure wird durch Salpetersäure sogleich unter Abgabe von Kohlensäure zersetzt. Kolbe nahm an, dass bei dieser Reaktion Nitroessigsäure entstände. Es ergab sich aber, dass beide Carboxylgruppen zu Kohlensäure oxydirt werden. Weder Nitroessigsäure, noch Nitromethan, noch Dinitromethan konnte aufgefunden werden. — Normale

Bernsteinsäure, Brenzweinsäure, Korksäure und Sebacinsäure werden bei gewöhnlicher Temperatur von Salpetersäure nicht angegriffen. Isobernsteinsäure wird unter Kohlensäureentwickelung zersetzt. Die Menge der entwickelten Kohlensäure liegt zwischen einem und zwei Molekülen. Verfasser fand Differenzen bezüglich der Schmelzpunkte der aus α-Chlorpropionsäure und der aus Malonsäureäther dargestellten Isobernsteinsäure, worüber er weitere Versuche in Aussicht stellt. — Die ungesättigten zweibasischen Säuren: Fumarsäure, Maleïnsäure, Citraconsäure und Itaconsäure geben bei gewöhnlicher Temperatur keine Kohlensäure ab; dies wird als eine Bestätigung der Auffassung angesehen, wonach diese Säuren ihre Carboxylgruppen an verschiedenen Kohlenstoffatomen enthalten. Mylius.

Ueber die Reduktion des Nitrodimethylamins von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* 3, 427—428). Die Reduktion wurde mit Zinkstaub in essigsaurer Mischung vorgenommen. Es entstand das unsymmetrische Dimethylhydrazin, welches mit dem nach der Methode von Renouf (*diese Berichte* XIII, 2169) aus Dimethylnitrosamin dargestellten identisch gefunden wurde. Die Siedetemperatur liegt bei 66 bis 68°. Mylius.

Ueber die Einwirkung der Halogene auf die Salze des Trimethylsulfins von L. Dobbin und O. Masson (*Chem. Soc.* 1885, I, 56—68). Die Verbindungen von einem Molekül Jod mit den Haloïd-Salzen des Trimethylsulfins wurden in keinem für die Analyse geeigneten Zustand erhalten. Das durch Einwirkung von Bromdampf auf Trimethylsulfinjodid erhaltene Dibromjodid krystallisirt aus heissem Alkohol in orangerothen, glänzenden, luftbeständigen Krystallen, Schmp. 94—95°. Wasser zersetzt es schon in der Kälte. Platinchlorid fällt aus der alkoholischen Lösung Trimethylsulfinplatinchlorid. In Berührung mit gasförmigem Ammoniak verbindet sich das Dibromjodid mit zwei Molekülen Ammoniak zu einer amorphen, hellgrünen, wenig beständigen Verbindung. — Trimethylsulfindichlorjodid krystallisirt aus Alkohol in kanariengelben, luftbeständigen, bei 104° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen, die sich im übrigen, wie das Dibromjodid verhalten. Dasselbe Dichlorjodid entsteht aus dem Sulfinchlorid und Monochlorjod. Das aus Sulfinbromid und Monochlorjod entstehende Chlorbromjodid krystallisirt in dunkelgelben bei 87° schmelzenden Krystallen. Die Verbindungen von Trimethylsulfin mit Br_3, Cl_3, Br_2Cl und $BrCl_2$ wurden nur als gelb oder orange gefärbte zähe Flüssigkeiten erhalten. Auf Trimethylsulfinsulfat scheint Chlor, Brom und Jod in ähnlicher Weise, wie auf die Halogene, zu wirken. — In den beschriebenen Verbindungen der Halogene mit den Trimethylsulfinsalzen nehmen die

Autoren den Schwefel als sechswerthig an und sind geneigt, in den analogen Verbindungen des Tetramethylammoniums den Stickstoff als siebenwerthig anzunehmen. *Schotten.*

Ueber die Zersetzung von Knallsilber durch Salzsäure von E. Divers und M. Kawakita (*Chem. Soc* 1885, I, 69—77). Von concentrirter Salzsäure wird Knallsilber viel heftiger angegriffen, als Knallquecksilber. Bei Anwendung verdünnter Salzsäure wird ungefähr neun Zehntel des Stickstoffs in Hydroxylamin umgesetzt. Daneben entsteht in geringer Menge Blausäure, und zwar desto mehr, je verdünnter die Salzsäure angewendet wird, Kohlensäure, ein orangegelber Farbstoff und eine unbeständige Substanz, die sich mit Eisenchlorid weinroth färbt, und welche Gay-Lussac und Liebig für eine gechlorte stickstoffhaltige Säure hielten. Ammoniak entsteht bei der Zersetzung des Knallsilbers mit verdünnter Salzsäure nur in Spuren. Wird dagegen concentrirte Salzsäure angewendet, so geht mehr als ein Fünftel des Stickstoffs in Ammoniak über; gleichzeitig sinkt die Ausbeute an Hydroxylamin und Ameisensäure auf etwa zwei Drittel. — Auf fulminursaures Kali und fulminursaures Silber wirkt Salzsäure wenig ein; jedenfalls entsteht weder Hydroxylamin, noch Ameisensäure. — Bei der Zersetzung von Knallquecksilber durch Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Aether konnten die Verfasser entgegen den Erfahrungen von Steiner keine Oxalsäure nachweisen.

Ueber die Constitution der knallsauren Salze von E. Divers und **Anmerkung hierzu** von H. Armstrong (*Chem. Soc.* 1885, I, 77—80). Während Divers seine *Berichte* XVII, Ref. 68 gegebene Formel vertheidigt, hält Armstrong die Frage für zur Zeit nicht weiter discutirbar und überlässt die Entscheidung weiteren Experimenten. *Schotten.*

Krystallographische Studien. Beweis für die Identität der beiden Orthoplätze im Benzolkern von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim.* III, 383—386). Der Verfasser beschreibt die Krystallform einiger Verbindungen, welche er durch Wechselwirkung zwischen Kaliummethylat oder Aethylat einerseits und Oxyäthyl- oder Oxymethylnitrobenzonitrit (1—2—6, N = 1) andererseits gewonnen hat. (Vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 20.) — Die beiden isomeren Oxyäthyl-oxymethyl-benzonitrile, welche nach diesen Reaktionen möglich erscheinen, sind mit einander gemäss der krystallographischen Untersuchung identisch.

1. $C_6H_3OC_2H_5CNNO_2 + KOCH_3$
$= C_6H_3OC_2H_5CNOCH_3 + KNO_2.$
2. $C_6H_3OCH_3CNNO_2 + KOC_2H_5$
$= C_6H_3OCH_3CNOC_2H_5 + KNO_2.$

Aus der Identität der Verbindungen wird auf gleiche Anordnung der vom Oxyäthyl und Oxymethyl eingenommenen Plätze dem Cyan gegenüber geschlossen. — In Uebereinstimmung damit giebt das auf analoge Weise erhaltene Dioxymethylbenzonitril bei der Verseifung Dioxymethylbenzoësäure und γ-Resorcylbenzoësäure, in welcher die beiden Hydroxyle zur Carboxylgruppe in der Orthostellung stehen. — Durch den Verlauf der oben angeführten Reaktionen ist daher ein neuer Beweis für die Identität der beiden Orthoplätze im Benzolkern geliefert worden. Mylius.

Ueber das β-Benzolhexachlorid von J. Meunier (*Compt. rend.* 100, 358—360). Der durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf β-Benzolhexachlorid entstehende Trichlorbenzol (*diese Berichte* XVII, Ref. 136) schmilzt bei 17° und geht durch rauchende Salpetersäure (wie das aus Chlor und Benzol bei Gegenwart von Jod bereitete Trichlorbenzol) in eine bei 57° schmelzende Mononitroverbindung über. Dies Ergebniss ebenso wie die Dampfdichtebestimmungen (*diese Berichte* XVII, Ref. 306) widersprechen der Annahme von Schüpphaus (*diese Berichte* XVII, 2256), dass ein Diphenyldodekachlorid und nicht β-Benzolhexachlorid vorliege. Letzteres bildet ferner im Gegensatz zu den Angaben von Söffing (*diese Berichte* XVII, 2258) keine doppelbrechenden Krystalle. Gabriel.

Ueber α-Phenylpropylen und α-Paratolylpropylen von Giorgio Errera (*Gazz. chim.* XIV, 504—510). Um die Constitution des in einer früheren Mittheilung (*Gazz. chim.* XVIII, Ref. 612) erwähnten Parapropylentoluols aufzuklären, wurde dasselbe mit Bromwasserstoffsäure behandelt; es wurden jedoch nur Spuren einer bromirten Verbindung erhalten, während sich die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffs und zwar wahrscheinlich durch Zusammentreten zweier Moleküle polymerisirt. Verfasser versucht die Constitution nunmehr durch Analogie zu entscheiden, indem er durch siedendes Propylbenzol Chlor leitet. Er erhält so ein Monochlorpropylbenzol, welches unter theilweiser Zersetzung (Salzsäureentwicklung) bei 205 — 209° siedet. Durch mehrstündiges Kochen mit heissgesättigter alkoholischer Kalilösung erhält man den ungesättigten Kohlenwasserstoff, $C_6H_5 . C_3H_5$, vom Siedepunkt 178 — 180°. In Schwefelkohlenstoff gelöst absorbirt er 1 Molekül Brom, wird die Lösung eingedampft, so erstarrt der Rückstand sofort und vollständig, und bildet aus Alkohol umkrystallisirt glänzende, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 65°. Der Kohlenwasserstoff ist also identisch mit dem Allylbenzol Fittig's (*diese Berichte* VI, 214, XI, 671). Das Allylbenzol oder α-Phenylpropylen verwandelt sich beim Kochen mit Natrium in eine polymere (3fach) Verbindung, welche gegen 330° ohne merkbare Zersetzung siedet.

Aus diesen Versuchen schliesst der Verfasser, dass der in analoger Weise aus dem Cymol erhaltene Kohlenwasserstoff die Constitution $C_6H_4 . CH_3 . CH = CH . CH_3$ habe und mit dem Namen α-Paratolylpropylen oder α-Parapropenyltoluol zu bezeichnen sei.

Dennstedt.

Eine bemerkenswerthe Reduktion des Nitrobenzylchlorids von Guido Pellizzari (*Gazz. chim.* XIV, 481—483). (1.4) Nitrobenzylchlorid reagirt sowohl in alkoholischer, wie wässriger alkalischer Lösung mit Pyrogallin, indem sich bei 54° schmelzendes, bei 236° siedendes Nitrotoluol bildet. Nach dem Verfasser beruht die Reduktion auf der Zersetzung des Wassers; während das Pyrogallin durch den Sauerstoff desselben oxydirt wird, reducirt der Wasserstoff das Nitrobenzylchlorid. Ebenso wie Pyrogallin verhalten sich andere in alkalischer Lösung leicht oxydirbare Substanzen, wie Digallussäure und Gallussäure, während die so nicht oxydirbare Salicylsäure nur Spuren von Nitrotoluol liefert.

Dennstedt.

Ueber Aethylphenol von Giorgio Errera (*Gazz. chim.* XIV, 484—487). In ähnlicher Weise wie H. Auer (*diese Berichte* XVII, 669) stellt Verfasser durch Kochen von Alkohol und Phenol mit Chlorzink unter 40 cm Quecksilberdruck Aethylphenole dar. Auer's Produkt, welches zwischen 195—220° sott, von ihm als Aethylphenol angesprochen wird, zeigte »wegen äusserer Ursachen« keinen constanten Siedepunkt. Verfasser findet von seinem Rohprodukt den Siedepunkt 190—240°, durch fraktionirte Destillation und Untersuchung der einzelnen Fraktionen kömmt er zu dem Schluss, dass man es in allen Fraktionen mit Gemischen verschiedener isomerer Aethylphenole zu thun habe, dass p-Aethylphenol (α-Aethylphenol) aber vorherrschte. Nach dem Verfasser ist auch Auer's Produkt ein Gemisch isomerer Verbindungen.

Dennstedt.

Ueber hochsiedende, im Steinkohlentheer enthaltene Phenole von K. E. Schulze (*Ann.* 227, 143—153). Verfasser hat aus dem sogenannten Grünöl (500 kg), d. h. dem vom Rohanthracen durch Filtration befreiten Anthracenöl, α- und β-Naphtol isolirt und beschreibt das dabei eingeschlagene Verfahren. — Nach seiner Meinung sind die primären Produkte der Spaltung der Steinkohlen durch Hitze die Phenole; diese spalten theilweise Wasser ab und veranlassen so die Bildung hochsiedender Kohlenwasserstoffe, theils gehen sie durch Reduktion in die niedriger siedenden Kohlenwasserstoffe über, theils geben sie Leuchtgas und theils bleiben sie unzersetzt.

Gabriel.

Ueber den Cuminäther und über die Darstellung des Cuminalkohols von M. Fileti (*Gazz. chim.* XIV, 496—504). Bei der Darstellung des Cuminalkohols durch Einwirkung von alkoholischem

Kali auf den entsprechenden Aldehyd bildet sich stets bei Gegenwart selbst ganz geringer Mengen fremder Mineralsubstanzen (Chlorzink, Borsäureanhydrid, Schwefelsäure) Cuminäther. — Verfasser giebt eine genaue Beschreibung zur Darstellung des Cuminalkohols. — Zur Darstellung des Cuminäthers, $(C_6H_4 . C_3H_7 . CH_2)_2O$, empfiehlt sich folgende Methode: Man fügt zum Cuminalkohol einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure, erwärmt ca. 10 Minuten auf 200° und destillirt. Die Umwandlung des Alkohols in den Aether ist fast vollständig.

Cuminäther ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, leichter als Wasser, von süsslichem Geruch und siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 350°. Dasselbe Produkt erhält man bei Einwirkung von Natriumcuminalkoholat auf Cuminchlorid. Bei der Destillation zersetzt sich der Cuminäther theilweise in Cymol und Cuminaldehyd.

Eine Menge von 40 g konnte durch zehnmalige Destillation im Kohlensäurestrom fast vollständig in diesem Sinne gespalten werden

$$(C_6H_4 . C_3H_7 . CH_2)_2O = C_6H_4 . C_3H_7 . CHO + C_6H_4 . C_3H_7 . CH_3.$$

Das so gewonnene Cymol ist *p*-Propylmethylbenzol, wie durch das Barytsalz und das Amid (Schmp. 115°) der Sulfonsäure erwiesen wurde, an Stelle des erwarteten Isocymols. Während also eine der im Aether enthaltenen Isopropylgruppen unverändert bleibt, lagert sich die andere in die Isopropylgruppe um. Diese Spaltung des Aethers in Aldehyd und entsprechenden Kohlenwasserstoff hält Verfasser für eine allgemeine Reaktion der Aether und ist er mit der Untersuchung einer grossen Anzahl derselben in dieser Beziehung beschäftigt.

Dennstedt.

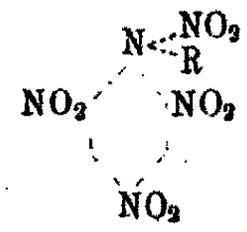
Ueber die Propylgruppe in den Cuminsäure- und Cymolserien von O. Widmann (*Öfvers. af. Konigl. Vet. akad. förh.* 1884, Heft 2). Verfasser hat früher (*diese Berichte* XV, 166a) eine Synthese von Thymol aus Cuminol mitgetheilt. Nitrocuminol wurde in Nitrocymylenchlorid übergeführt, diese zu Cymidin reducirt, welches durch die Diazoreaktion und Einwirkung von Wasser Thymol gab. Verfasser äusserte damals die Ansicht, dass die Natur der Propylgruppe in Thymol und in Cuminol (resp. Cuminsäure) dieselbe wäre. Dass die Cuminsäure Isopropyl enthält, war damals noch nicht sicher festgestellt, wurde es aber durch die von R. Meyer und E. Müller (*diese Berichte* XV, 496, 698, 1903) ausgeführte Synthese dieser Säure. Es sind also jetzt zwei sicher festgestellte Thatsachen bekannt, welche zum Ausgangspunkte bei Beurtheilung der Frage über die Natur der Propylgruppe in den Cuminsäure- und Cymolserien dienen können, nämlich die, dass die Cuminsäure Isopropyl und Cymol normal Propyl enthält. Thymol entsteht also aus einem Isopropylderivat. Fittica (*Am.* 172, 305) hat aber durch Destillation von Thymol mit Phosphorsulfid Cymol erhalten. Bei einer von diesen Reaktionen muss eine Umlagerung von

Isopropyl in normales Propyl stattgefunden haben. Verfasser versuchte die Frage experimentell zu lösen. Zuerst wollte er die aus Cymidin entstehende Diazoverbindung, welche in Thymol übergeht, isoliren und mit Alkohol behandeln, um das entsprechende Cymol zu erhalten. Dieses gelang aber nicht. Es traten weitergehende Zersetzungen ein. Er schlug dann einen anderen Weg ein. Er stellte zuerst Cymidinsulfonsäure dar, $C_{10}H_{12}\left\langle\begin{matrix}NH_2 & (1)\\ SO_2OH & (4)\end{matrix}\right.$; daraus wurde Diazocymolsulfosäure leicht in reinem Zustande erhalten. Diese gab aber mit Alkohol erhitzt nicht eine erwartete Cymolsulfosäure, sondern Aethylthymolsulfosäure, $C_{10}H_{12}\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\ SO_2OH\end{matrix}\right.$ Ein dritter Weg führte aber zum Ziele. Die erwähnte Diazocymolsulfosäure wurde in erwärmte Bromwasserstoffsäure von 1,42 spec. Gewicht eingetragen. Es wurde eine Bromcymolsulfosäure erhalten, welche mit Natriumamalgam eine Cymolsulfosäure gab, welche vollkommen identisch mit der aus Cymol, von der Formel $C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH_3 & (1)\\ SO_2OH & (2)\\ C_3H_7 & (4)\end{matrix}\right.$, war. Eine Umlagerung von Isopropyl bei Nitrocuminol in normales Propyl bei Cymolsulfosäure hat also stattgefunden, und dass diese geschah bei Reduction des Nitrocymylenchlorids, welche ein langes Kochen mit Zink und Salzsäure erforderte, liegt wohl ausser Zweifel. Die übrigen angewandten Reactionen sind viel weniger eingreifend. Verfasser hält hiernach mit Recht für bewiesen, dass Thymol normales Propyl enthält.

Verfasser giebt dann eine Zusammenstellung aller bekannten Umlagerungen von normalem Propyl in Isopropyl und der umgekehrten Reactionen bei Cymol- und Cuminsäurederivaten, woraus sich ergiebt, dass immer, wenn ein Cymolderivat in ein Cuminsäurederivat übergeht, normales Propyl sich in Isopropyl umlagert, und dass, wenn eine der Cuminsäureserie angehörige Verbindung zur Cymolverbindung reducirt wird, die umgekehrte Reaction stets stattfindet. Verfasser spricht demnach folgenden Satz aus: Wenn in einem Benzolderivat eine Methyl- oder Carboxylgruppe in Parastellung zu einer Isopropylgruppe steht, wirken diese Gruppen in der Art aufeinander, dass die Methylgruppe zur Bildung von normalem Propyl und die Carboxylgruppe zur Bildung von Isopropyl praedisponirt. Die Gleichgewichtslage im Moleküle wird die günstigste, wenn Methylgruppe und normales Propyl, sowie Carboxylgruppe und Isopropyl zusammenstehen, und das Streben der Atome diese Gleichgewichtslagen einzunehmen, ist genügend stark, um Umlagerungen in der Propylgruppe hervorrufen zu können.

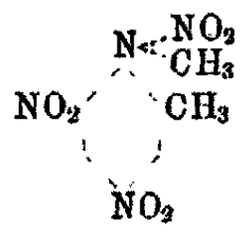
Ilijeh.

Ueber die von den isomeren Dialkyltoluidinen sich ableitenden Nitramine von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* III, 392—416). Wie vor einiger Zeit gezeigt wurde, entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure auf Dialkylanilin Trinitrophenylalkylnitramin



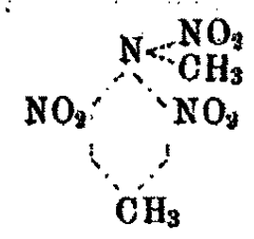
(*diese Berichte* XVI, 1376 und 2673), welches sich beim Kochen mit Natriumcarbonatlösung in Picrinsäure, primäres Amin und Salpetersäure spaltet. (Vergl. auch *diese Berichte* XVII, Ref. 253.) Der Verfasser hat die entsprechenden Versuche nun mit den drei isomeren Dialkyltoluidinen vorgenommen. Dabei zeigt es sich, dass die in den Benzolkern eintretenden Nitrogruppen stets die Stellung dem Stickstoff gegenüber einnehmen, welche ihnen in der Anilinverbindung zukommt. In dem Fall aber, dass der betreffende Platz durch die Methylgruppe besetzt ist, treten nicht drei, sondern nur zwei Nitrogruppen in den Kern ein.

1. Derivate des Orthotoluidins. Dinitro-orthocresylmethylnitramin,



entsteht durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Dimethylorthotoluidin in der Wärme. Blassgelbe Krystalle vom Schmp. 119—120°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigäther, Essigsäure, schwerer in Alkohol Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther und Salzsäure. Durch Einwirkung von Kalilauge entsteht das Dinitroorthocresol $C_6H_2\overset{1}{C}H_3\overset{2}{O}H\overset{3}{N}O_2\overset{5}{N}O_2$ von Piccardt, Nevile und Winther, Staedel und Nölting. Schmp. 51°. Zugleich bildet sich Methylamin, welches durch α-Dinitrobrombenzol in bei 178° schmelzendes Dinitromethylanilin übergeführt wurde. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht das leicht oxydirbare Methyltriamidotoluol $C_6H_2CH_3(NH_2)_2NHCH_3$, dessen Hydrochlorat 2 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Krystallwasser enthält. Zugleich bildet sich Ammoniak. Dinitroorthocresyläthylnitramin. Aus Diäthylorthotoluidin und rauchender Salpetersäure. Schmp. 71—72°; entspricht im chemischen Verhalten der Methylverbindung.

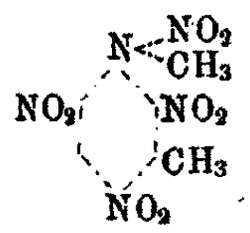
2. Derivate des Paratoluidins. Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Dimethylparatoluidin wurde Dinitroparacresylmethylnitramin



gewonnen, fast farblose Krystalle vom Schmp. 138—139°, in Lösungsmitteln schwerer löslich als die Verbindung aus Orthotoluidin. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht neben Methylamin das gewöhnliche Dinitroparacresol $C_6H_2\overset{1}{C}H_3\overset{3}{N}O_2\overset{5}{N}O_2\overset{4}{O}H$ vom Schmp. 73°. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure wird es in Methyltriamidotoluol übergeführt, welches bei 92° schmilzt. Diäthylparatoluidin und Salpetersäure liefert.

Dinitroparacresyläthylnitramin, identisch mit einem von M. Riggs beschriebenen Körper desselben Ursprungs. Schmilzt bei 116° und ist der Methylverbindung ganz ähnlich. Giebt beim Kochen mit Natronlauge Dinitroparacresol und Aethylamin, aus welchem mit α-Dinitrobrombenzol Dinitromonoäthylanilin vom Schmp. 113—114° erhalten wurde. Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure hatte Riggs eine Base erhalten, dessen salzsaurem Salz er die Formel $C_9H_{19}N_3Cl_2$ beilegte. Verfasser weist nach, dass der Körper zwei Wasserstoffatome weniger enthält und als Aethyltriamidotoluol aufgefasst werden muss

3. Derivate des Metatoluidins. Bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Dimethylmetatoluidin entsteht: Trinitrometacresylnitramin,



farblose Krystalle vom Schmp. 102°; es zersetzt sich schon beim Kochen mit Natriumcarbonatlösung. Unter den entstehenden Produkten befindet sich Methylamin und Ammoniak; weitere einheitliche Verbindungen konnten nicht isolirt werden. Myllus.

Ueber einige Derivate des Triphenylcarbinbromürs von William Allen und Alfred Kölliker (*Ann.* 227, 107—119). Verfasser vermochten bei der Darstellung des Triphenylmethans niemals die von Friedel, Crafts und Vincent (*diese Ber.* XV, 361) angegebene Ausbeute zu erreichen, wohl aber die von E. und O. Fischer (*ibid.* XII, 1942; *Ann.* 194, 252) erhaltene von 28.5 auf 31 Theile zu

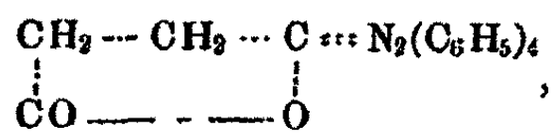
steigern. — Bromirt man den in Schwefelkohlenstoff gelösten Kohlenwasserstoff nach Schwarz (*diese Ber.* XII, 1520) im Sonnenlicht, so entsteht neben dem Bromür ein in schwärzlich-grünen Nadeln krystallisirender Körper, welcher, nachdem man die Bromürkrystalle ausgelesen hat, aus Aether in hellgelben, bei 217—218° schmelzenden Nadeln anschiesst; selbige scheinen ein Gemisch von Tri- und Dibromtriphenylmethan zu sein (C = 50.08, H = 2.58, Br = 47.1 pCt.). Zur Bereitung des Bromürs empfiehlt es sich, Triphenylmethan in langhalsigen Kolben auf 130° zu erhitzen, die berechnete Brommenge hinzuzutröpfeln und gegen Ende die Temperatur auf 150° zu steigern; das Produkt wird, wenn es nach Verweilen neben Natronkalk an feuchter Luft nicht mehr raucht, in Schwefelkohlenstoff gelöst und die Lösung langsam verdunsten gelassen, wobei Triphenylcarbinbromür (130 g aus 100 g Kohlenwasserstoff) auskrystallisirt. Lässt man ein molekulares (1 : 1) Gemisch von Bromür und festem, trockenem Natracetessigester (vgl. Harrow, *Ann.* 201, 143) in Aether 2 Stunden am Rückflusskühler kochen, so hinterbleibt nach Verdunsten der filtrirten ätherischen Lösung ein gelber Krystallbrei, welcher unter Benutzung von Aether farblose, bei 159.5—160.5° schmelzende Krystalle von zweifachem triphenylcarbin-substituirtem Acetessigäther, $CH_3 . CO . C(C_{19}H_{15})_2 . CO_2C_2H_5$, liefert; daneben tritt Acetessigäther auf, so dass die Reaktion nach folgendem Schema verläuft: $2\,C_6H_9NaO_3 + 2\,BrC_{19}H_{15} = 2\,NaBr + C_{44}H_{38}O_3 + C_6H_{10}O_3$. Der substituirte Acetessigester wird durch alkoholisches Kali zersetzt und das mit Kohlensäure gesättigte und eingedampfte Reaktionsprodukt giebt an Aether Triphenylcarbinäthyläther, $C_2H_5 . O . C(C_6H_5)_3$ ab, welcher bei 83° (nicht 78°; vgl. Hemilian, *diese Ber.* VII, 1208) schmilzt und sich in Chloracetyl löst, indem Chloräthyl entweicht und der Essigsäureester des Triphenylcarbinols, $CH_3 . COO . C(C_6H_5)_3$ vom Schmelzpunkt 99° auskrystallisirt. Der zweifach-triphenylcarbin-substituirte Acetessigester giebt bei der trockenen Destillation neben brennbaren Gasen Triphenylmethan vom Schmelzpunkt 92° und vom Siedepunkt 358—360°. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Kaliumnitrit und der Phenole auf Diamidotripenylmethan. Vorläufige Mittheilung von Dr. G. Mazzara (*Gazz. chim.* XIV, 510—515). Zu 10 g Diamidotriphenylmethan, verdünnt mit 100 g Wasser, werden 13 g rauchende Salzsäure gefügt und die mit Eis abgekühlte Lösung in eine ebenfalls abgekühlte Lösung von 7 g Kaliumnitrit in 200 g Wasser gegossen und gemischt. Nach 5 Minuten wird die Flüssigkeit in 2 L Wasser gegossen, welche 7 g Phenol und 5 g Kaliumhydrat enthalten. Der sich bildende rothgelbe Niederschlag wird nach 24 Stunden abfiltrirt und gewaschen, mit verdünnter Kalilösung von Neuem behandelt, aus dieser Lösung durch

Salz- oder Essigsäure gefällt. Er ist schwer löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether, Benzol, Ammoniak und den kohlensauren Alkalien. Aus der Analyse des Körpers selbst und des Kalium- und Silbersalzes wird die Zusammensetzung $C_{25}H_{21}N_3O_2$ und die Constitution, $C_6H_5 . COH \begin{cases} C_6H_4 . N . N . C_6H_4OH \\ C_6H_4NH_2 \end{cases}$, gefolgert. Aehnlich wie Phenol verhalten sich Kresol, natürliches Thymol und Salicylsäure.

Donnstedt.

Bernsteinsäurederivate des Diphenylamins von A. Piutti (*Gazz. chim.* 467—469). Erwärmt man Bernsteinsäure (1 Mol.) mit Diphenylamin (2 Mol.) auf eine dem Siedepunkt nahe Temperatur, bis die Wasserentwickelung aufhört, behandelt nach dem Abkühlen mit Aether und krystallisirt den ungelösten Rückstand aus Eisessig oder Alkohol um, so erhält man glänzende Plättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 234° von der Zusammensetzung,



d. i. Diphenylaminsuccineïn, analog der entsprechenden Phtalsäureverbindung (s. *diese Ber.* XVII, R. 136). Aus dem ätherischen Auszug lässt sich durch Schütteln mit wässerigem Ammoniak und Zersetzen des Ammoniaksalzes mit einer starken Säure Diphenylsuccinaminsäure, Schmelzpunkt 199°, $C_2H_4 \begin{cases} CON(C_6H_5)_2 \\ COOH \end{cases}$, gewinnen. Das Diphenylsuccineïn lässt sich auch durch Bernsteinsäureäther und Diphenylamin darstellen.

Donnstedt.

Chlorirung und Reduktion des Diphenylaminphtaleïns von A. Piutti (*Gazz. chim.* XIV, 470—472). Diphenylaminphtaleïn (s. *diese Ber.* XVII, R. 136) kann auch aus Phtalylchlorid und Diphenylamin erhalten werden. Bei dieser Reaktion bildet sich ein zweiter, bei 179° schmelzender Körper, welcher noch nicht näher untersucht wurde. Diphenylaminphtaleïn und Phosphorchlorid (2 Mol.) wirken bei 100° heftig auf einander ein. Das vom Oxychlorid befreite Reaktionsprodukt wird in Benzol gelöst und der Rückstand aus dieser Lösung mit Wasser behandelt. Man erhält eine krystallinische Masse, aus welcher durch Umkrystallisiren aus siedender Essigsäure zwei Körper, der eine bei 228—229°, der andere bei 138° schmelzend, gewonnen werden. Der erstere besteht aus glänzenden, abgeplatteten Prismen, welche Essigsäure enthalten, die bei 100—110° entweicht. Nach der Analyse kommt ihm die Zusammensetzung $C_{32}H_{16}Cl_2O_7$ $(N_8[C_6H_5]_{16})$ zu. Der Verlauf der Reaktion wird vom Verfasser in folgender Weise erklärt: es bildet sich zunächst nach der Gleichung:

$C_8H_4O_2 . N_2R_4 + 2PCl_5 = 2POCl_3 + C_8H_4Cl_4 . N_2R_4$ ein tetrachlorirtes Produkt von der wahrscheinlichen Constitution:

$$C_6H_4 \begin{cases} CCl \\ CCl_3 \end{cases} \begin{cases} N(C_6H_5) \\ N(C_6H_5) \end{cases},$$

welches sich mit Wasser in den analysirten Körper verwandelt: $4C_8H_4Cl_4(N_2[C_6H_5]_4) + 7H_2O = C_{32}H_{16}Cl_2O_7(N_8[C_6H_5]_{16}) + 14HCl$. Der zweite, bei 138° schmelzende Körper ist sehr chlorreich (57.87 pCt.), aber wegen Mangel an Material noch nicht näher untersucht.

Donnstedt.

Ueber Phtalylasparaginsäure von A. Piutti (*Gazz. chim.* XIV, 473—477). Um die Verschiedenheit der beiden Carboxylgruppen in der Phtalylasparaginsäure (erhalten aus Phtalsäureanhydrid und Asparaginsäure),

$$C_6H_4 \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} > N - \overset{\displaystyle CH_2 - COOH}{\overset{|}{CH}} - COOH,$$

nachzuweisen, werden folgende Versuche angestellt: Aus Anilin und Phtalylasparaginsäure kann das Phenylimid der Phtalylasparaginsäure,

$$C_6H_4 \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} > N - \overset{\displaystyle CH_2 - CO}{\overset{|}{CH}} - CO > N - C_6H_5,$$

erhalten werden. Aus Eisessig glänzende kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 263—264°. Mit Amidobenzoësäure geschmolzen erhält man aus ihr Phtalylasparaginamidobenzoësäure,

$$C_6H_4 \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} > N - \overset{\displaystyle CH_2 - CO}{\overset{|}{CH}} - CO > N - C_6H_4 - COOH.$$

Da bei diesen Verbindungen die Substitution in beiden Carboxylgruppen stattfindet, sind sie für den beabsichtigten Zweck unanwendbar. Schmilzt man Phtalylasparaginsäure (1 Molekül) zusammen mit Diphenylamin (2 Moleküle), so erhält man gleichzeitig die beiden Verbindungen:

$$(C_8H_4O_2)N - \overset{\displaystyle CH_2 - CON(C_6H_5)_2}{\overset{|}{CH}} - COOH,$$ Phtalyldiphenylasparagin

und

$$(C_8H_4O_2)N - \overset{\displaystyle CH_2 - C[N(C_6H_5)_2]_2}{\overset{|}{CH}} - CO > O,$$ Phtalyldiphenylasparteïn.

Das Reaktionsprodukt wird in sehr wenig Alkohol gelöst, mit wässrigem Ammoniak Diphenylamin und das Asparteïn gefällt; die

im Filtrat enthaltenen Ammoniaksalze werden durch Essigsäure zerlegt und die gefällten Säuren fraktionirt aus Alkohol umkrystallisirt. Es werden so zwei isomere Phtalyldiphenylasparagine erhalten. Das eine krystallisirt mit 2 Moleküle Krystallwasser, schmilzt bei 112° und wird durch Ammoniak zersetzt, das zweite krystallisirt in stark lichtbrechenden Zwillingskrystallen, schmilzt bei 203—204° und giebt mit Ammoniak ein stabiles Ammoniumsalz.

Bei der Zersetzung der bei 112° schmelzenden Verbindung mit Ammoniak bildet sich Phtalimid und Diphenylasparagin:

$$C_2H_3(NH_2)<\begin{matrix}CON(C_6H_5)_2\\COOH\end{matrix},$$

welches bei 230° unter Zersetzung schmilzt und sowohl mit Säuren, als auch mit Ammoniak unbeständige Salze bildet. Ob die aus den beiden isomeren Verbindungen zu erhaltenden Asparteïne identisch oder isomer sind, bleibt noch unentschieden. Das aus der bei 112° schmelzenden Verbindung dargestellte Asparteïn ist näher untersucht, es stellt lange seidenartige bei 273—274° schmelzende Nadeln dar.

Dennstedt.

Untersuchungen über complexe phosphorirte und amidirte Säuren von Hugo Schiff (*Gazz. chim.* XIV, 461—464). Bekanntlich entstehen bei der Behandlung aromatischer Oxysäuren und einiger Sulfonsäuren mit Phosphoroxychlorid, selbst dann, wenn sich intermediäre phosphorhaltige Produkte bilden, stets als Endprodukt Anhydride, es entstehen tanninartige Verbindungen, wie bei der typischen Bildung der Digallussäure. Auch Protocatechusäure verhält sich vollständig normal. (Das von Böttinger, *diese Berichte* XVII, 1475 und 1503, dargestellte Isomere der Digallussäure hält Verfasser entstanden durch Verkettung zwischen den Benzolkernen.) Ganz anders verhalten sich die nächst höheren Homologen, nämlich Orsellin- und Paraorsellinsäure. Orsellinsäure löst sich leicht in Phosphoroxychlorid, gegen 60° beginnt Salzsäureentwicklung und die Lösung wird schliesslich dunkelblau. Mit Eiswasser wird eine indigoähnliche, nicht krystallinische, in Wasser und Alkohol ziemlich lösliche Substanz gefällt, welche aus ihren Lösungen durch Zusatz von Salzsäure oder Chlorkalium niedergeschlagen und gereinigt werden kann. Nach der Analyse kommt ihr die Formel $C_{10}H_9PO_6$ zu. — Nach ihrer Entstehung aus der Orsellinsäure mit C_8 und aus ihren Derivaten wird jedoch auf die Formel $C_{40}H_{36}P_4O_{24}$ geschlossen. Mit Essigsäureanhydrid gekocht erhält man die Acetylverbindung $C_{40}H_{33}(C_2H_3O)_3P_4O_{24}$. Mit Anilin bilden sich zwei Anilide, eines der Formel $C_{40}H_{34}(C_6H_5NH)_2P_4O_{22}$ und ein zweites mit mindestens 6 Anilinresten. Die Paraorsellinsäure verhält sich gegen Phosphoroxychlorid vollständig verschieden, man erhält eine grüne Verbindung, welche weniger Phosphor und mehr

Kohlenstoff als die Orsellinsäureverbindung enthält. — Auch Phosphortrichlorid giebt mit Orsellinsäure eine phosphorhaltige, aber von der beschriebenen vollständig verschiedene weisse Verbindung.

Dennstedt.

Ueber die spektroskopische Untersuchung des Lauth'schen Violetts und des Methylenblaus von J. H. Stebbins jun. (*Amer. chem. journ.* 6, 304). Eine wässerige Lösung des Lauth'schen Violetts (1 Theil Farbstoff auf 400000 Theile Wasser) giebt bei der spektroskopischen Untersuchung ein Absorptionsband, das sich von C 43—D 54 ausdehnt und zwischen C 46—D 51 am intensivsten ist. Einige Tropfen Kaliumhydroxyd und Silbernitrat färben die Lösung roth und löschen das Absorptionsband aus. Eine der ersteren entsprechend verdünnte Lösung des Methylenblaus zeigt ein von B 30—C 38 sich erstreckendes Absorptionsband und ein zweites, indess sehr schwaches, das sich von C 42—C 46 ausbreitet. Die Lage dieser Streifen wird weder durch Salzsäure verändert, noch werden dieselben durch Kaliumhydroxyd und Silbernitrat entfernt. Eine Mischung beider Farbstofflösungen von oben angegebener Verdünnung zeigt zwei dunkle Streifen, die zwischen B 31—C 35 und C 42—C 48 liegen. Auf Zusatz von Kaliumhydroxyd wird die violette Farbe verdrängt und es erscheint nur das Absorptionsband des Methylen.

Ruhemann.

Ueber einige Derivate des Isodinaphtyls von A. Staub und W. Smith (*Chem. Soc.* 1885, I, 104—107). Es gelang nicht, Isodinaphtyl (*diese Berichte* X, 1272 und 1603) zu einer Naphtoësäure zu oxydiren. Durch Chromsäure in Eisessiglösung wird es zu Isodinaphtylchinon, $C_{20}H_{10}O_4$, oxydirt; aus heissem Benzol und Eisessig beim Erkalten als gelbes amorphes Pulver ausfallend; in warmem Alkali in geringer Menge mit weinrother Farbe löslich. Amorph ist auch das gegen 150° unter Zersetzung schmelzende Tetranitroisodinaphtyl und das daraus durch Reduktion mittelst Zinks und Eisessig gewonnene Tetraamidoisodinaphtyl.

Schotten.

Ueber Naphtalfluoresceïn und Naphtaleosin von André Terrisse (*Ann.* 227, 133—143). Naphtalsäureanhydrid, welches durch Oxydation des Acenaphtens nach Behr und van Dorp (*Ann.* 127, 266) zu 12—22 pCt. Ausbeute bereitet wurde, geht mit dem 3fachen Gewicht Resorcin vermischt durch 3stündiges Erhitzen auf 260—270° oder nach Zusatz von etwas Chlorzink durch 1 bis 1½stündige Digestion bei 215° in Naphtalfluoresceïn, $C_{24}H_{14}O_5$ ($= C_{12}H_6O_3 + 2C_6H_6O_2 - 2H_2O$) über; selbiges wird dem Reaktionsprodukt mit Natronlauge entzogen, mit Säure gefällt und alsdann aus Aether in hellgelben, bei 308° schmelzenden Prismen erhalten. Seine alkalische Lösung ist rothbraun resp. rothgelb mit prachtvoll grüner

Fluorescenz; es verwandelt sich durch Kochen mit Acetanhydrid in ein Monoacetat, $C_{26}H_{16}O_6 + H_2O$, welches farblose, glänzende Nadeln bildet, theilweise bei 120° schmilzt, bei 100° wasserfrei wird und dann bei 191° schmilzt. Wird Naphtalfluoresceïn (1 Molekül) mit Phosphorpentachlorid (2 Moleküle) zusammengebracht, das Produkt mit Wasser gekocht und dann mit Natronlauge gewaschen, getrocknet und in Chloroform gelöst, so fällt auf Alkoholzusatz das Chlorid des Naphtalfluoresceïns, $C_{24}H_{12}Cl_2O_3$, in gelblichen Schüppchen aus, welche leicht in Chloroform, Aceton, Eisessig, kaum in Benzol, Aether, Alkohol löslich sind und bei 283° schmelzen. In alkalischer Lösung mit Zinkstaub oder in essigsaurer mit Natriumamalgam behandelt, liefert Naphtalfluoresceïn einen farblosen, flockigen, an der Luft sofort sich bräunenden Körper; es bildet in alkoholischer Lösung mit 4 Molekülen Brom versetzt Naphtaleosin, $C_{24}H_{10}Br_4O_5 + C_2H_6O$, welches goldgrün schimmernde Nadeln darstellt, das Molekül Krystallalkohol bei 100° zugleich mit dem Glanz verliert und alsdann noch nicht bei 310° schmilzt, in Alkohol und Aether nur schwer löslich ist und in alkalischer Lösung Seide feurig-roth mit bläulichem Stich färbt. Verfasser betrachtet das Acenaphten und demnach die vorstehend beschriebenen Verbindungen als α_1-β_1-Derivate des Naphtalins. Gabriel.

Ueber Adonis Cupaniana von V. Cervello (*Gazz. chim.* XIV, 493 bis 495). Aus der angegebenen in Sicilien weit verbreiteten Pflanze gelang es dem Verfasser in ähnlicher Weise wie aus Adonis vernalis (XV, 2259) eine dem Adonidin in chemischer und physiologischer Beziehung ähnliche Substanz zu isoliren, welche er als Ersatz des Digitalins vorschlägt. Dennstedt.

Physiologische Chemie.

Ein Beitrag zur Lehre von den Blutkrystallen von Stanislaus von Stein (*Arch. f. pathol. Anat.* 97, 483—501). Wird ein Tropfen Blut auf dem Objektglase theilweiser Verdunstung überlassen und dann mit dickflüssigem Canadabalsam überdeckt, so bilden sich darin mikroskopische Krystalle, verschieden geformt bei verschiedenen Thierspecies (Abbildungen im Original), welche nach v. Fleischl den Oxyhämoglobinen angehören. Sie halten sich Jahre lang unverändert. Mit flüssigem Balsam erwärmt, entfärben sich die Krystalle unter Erhaltung der Form. Durch Thierkohle entfärbtes, verdünntes Blut liefert nach Verfasser farblose Krystalle, welche dieselben Formen, wie die gefärbten zeigen. Herter.

Ueber den Einfluss der Nickel- und der Kobaltverbindungen auf den thierischen Organismus von T. P. Anderson Stuart (*Arch. f. exp. Pathol.* 18, 151—173). Verfasser studirte die Vergiftungssymptome nach Injection von citronensaurem Nickel- resp. Kobaltoxydulnatron. Frösche nehmen die Verbindungen durch die Haut auf. Bei Kaninchen gehen beide Metalle in Galle, Darmsekrete und Harn über. Letzterer wird durch eine Kobaltverbindung schön braun gefärbt; bei der Fäulniss scheidet er einen purpurfarbenen Phosphatniederschlag ab. Herter.

Ueber die Giftigkeit der Phosphorsauerstoffverbindungen und über den Chemismus der Wirkung unorganischer Gifte von Hugo Schulz (*Arch. f. exp. Pathol.* 18, 174—208). Verfasser injicirte Kaninchen subcutan die Natronsalze der verschiedenen Säuren des Phosphors. So fand er giftige Wirkung bei phosphoriger Säure, Unterphosphorsäure (nach Salzer, *Ann. Chem.* 187, 194, dargestellt von Lacoste), sowie bei Pyro- und Metaphosphorsäure (übereinstimmend mit Gamgee). Im Verfolg der von Binz und Schulz (*diese Berichte* XII, 2199; XIV, 2400) aufgestellten Theorie der Arsenwirkungen führt Verfasser die Giftwirkung dieser Verbindungen auf die bei ihrer Oxydation eintretende Abspaltung von Sauerstoff im Atomzustand zurück (Unterphosphorsäure oxydirt sich nach Salzer, l. c. Bd. 211, zu phosphoriger Säure und Pyrophosphorsäure). Ungiftig dagegen erwies sich die unterphosphorige Säure, welche durch Bindung von einem Molekül Sauerstoff in Orthophosphorsäure übergeht. Die Orthophosphorsäure ist nach Verfasser deshalb ungiftig, weil sie im Organismus nicht oxydirbar und nicht reducirbar ist. Verfasser vergleicht in Bezug auf toxische Wirkung und chemisches Verhalten den Phosphor mit den verwandten Elementen (Stickstoff, Arsen, Antimon), ferner mit Bismuth und Vanadium, sowie mit den übrigen Metallen. Wesentlich für die Giftigkeit scheint ihm die Fähigkeit, verschiedene Oxydations- resp. Chlorirungsstufen zu bilden, welche leicht in einander übergehen und durch diese Uebergänge eine übermässige Steigerung des Stoffwechsels in den Organen bewirken. Herter.

Physiologische Wirkung des Cinchonaminsulfates von G. Sée und Bochefontaine (*Compt. rend.* 100, 366—368). Cinchonaminsulfat verursacht zunehmende Schwächung der physiologischen Eigenschaften des centralen Nervensystems, convulsive (nur bei den Mammiferen schlecht charakterisirte) Erscheinungen, Schwächung und Verlangsamung des Herzschlages, wirkt in grösseren Dosen tödtlich (das Herz bleibt in Diastole sowohl bei Batrachiern wie bei Mammiferen), Atropin stellt die Herzbewegung nicht wieder her; Cinchon-

aminsulfat ist etwa sechsmal giftiger als Chinin, Cinchonidin und Cinchonin. Gabriel.

Physiologische Wirkung des Cocaïns von Grasset und Jeannel (*Compt. rend.* 100, 364—366). Cocaïn ruft bei dem Affen heftige, convulsivische Anfälle hervor; Chloral hebt die excitomotorischen wie thermischen Wirkungen des Cocains auf, Antipyrin scheint nur die letzteren aufzuheben. Die thermische Wirkung auf Affe und Hund scheint nicht die nämliche zu sein. Gabriel.

Weitere Beiträge zur Lehre von der Resorption. I. Zur Frage von der Unwirksamkeit des Curare vom Magen aus. II. Zur Frage über den Einfluss des Nervensystems auf die Resorption. Nach Versuchen von Adolf Frick und Edward v. Meyer von L. Hermann (*Arch. f. d. Physiol.* 34, 506—509). Das Curare wirkt bekanntlich nicht vom Magen aus, trotzdem dasselbe resorbirbar ist. Der Grund des Nichteintretens der Vergiftungserscheinungen liegt nach Bernard ((*Revue des cours scientifiques* 1865 No. 11) und Hermann (*Arch. f. Anat. u. Physiol.* 1867, 64, 650) in der schnellen Ausscheidung des Giftes durch die Nieren. Nach Unterbindung der Nieren tritt die Curarewirkung auch vom Magen aus ein, wie Hermann gegen Schiffer (*Ueber das Guachamacagift, Deutsche med. Wochenschr.* 1882, 387) aufrecht erhält. Vergl. auch Schiffer (*Arch. f. Physiol.* 1883, 289). Herter.

Ueber das Vorkommen des Labferments im Magen des Menschen von Wilh. Schumburg (*Inaug.-Dissert.*, Berlin 1884; *Arch. f. pathol. Anat.* 97, 260—278). Verfasser fand unter 9 Magenschleimhäuten von Neugeborenen 5 labhaltig. (Vergl. Zweifel, *Untersuchungen über den Verdauungsapparat der Neugeborenen*, Berlin 1874; Hammarsten, *Beiträge zur Anatomie und Physiologie*, Carl Ludwig gewidmet, Leipzig 1875.) Die Untersuchung von Leichen Erwachsener, welche an verschiedenen Krankheiten gestorben waren, ergab 15 positive neben 19 negativen Resultaten. Die Magenschleimhaut wurde (meist ca. 24 Stunden nach dem Tode) abgeschabt, mit 10 Theilen Salzsäure[1]) (0.125 pCt.) 48 Stunden digerirt, das filtrirte

[1]) Die Salzsäure-Auszüge waren wirksamer als Glycerin-Auszüge (wie auch Baginsky fand, *diese Berichte* XVI, 804). Auszüge, welche mit Chlornatrium (5 pCt.) oder mit Thymolwasser bereitet waren, standen in ihrer Wirksamkeit zwischen beiden. Magenschleimhaut, welche 2 Stunden mit Alkohol (96 pCt.) digerirt und dann getrocknet war, zeigte keinen verminderten Labgehalt. Kohlensäure beeinflusste die Milchgerinnung nicht. Wurden die einige Stunden nach dem Tode entnommenen Schleimhäute während 15 Minuten mit Natriumcarbonat (1 pCt.) behandelt, so lieferten sie keine wirksamen Infuse mehr; Verfasser schliesst daraus, dass um diese Zeit kein Zymogen neben dem Labferment mehr vorhanden ist.

Infus mit Natriumcarbonat neutralisirt und zur Prüfung auf Labgehalt bei 40° mit der 5fachen Menge frischer Kuhmilch vermischt. Auch der Magensaft eben getödteter oder lebender Thiere (Schaf, Hund) brachte die Milch zum Gerinnen. Beim Menschen gelang es nur einmal, Labferment im Magensaft nachzuweisen. — Im Magen gesunder Säuglinge gerinnt die Milch sofort. Verfasser prüfte nach dem Vorgang von Uffelmann (*diese Berichte* XVI, 248) das Verhalten von Milch zu Salzsäure von der Acidität des Magensaftes (0.2 pCt.); er kam zu dem Resultat, dass die Menge des im Magen vorhandenen Magensaftes wohl nicht genügt, um die sofortige Gerinnung grösserer Quantitäten von Milch zu bewirken, dass aber die Wirkung des Labferments durch die Magensäure unterstützt wird. Verfasser arbeitete unter Leitung von E. Salkowski. Herter.

Ueber die Einwirkung eines Secretes des officinellen Blutegels auf die Gerinnbarkeit des Blutes von John B. Haycraft (*Arch. f. exp. Pathol.* 18, 209—217). Der Blutegel secernirt in seinem Munde eine Flüssigkeit, welche die Blutgerinnung verhindert, ohne im Uebrigen das Blut merklich zu verändern. Die wirksame Substanz ist unlöslich in Chloroform, Aether, Alkohol, Benzol; sie wird durch Siedehitze nicht zerstört. Einem warmblütigen Thier injicirt, bringt das Secret nur geringe Störungen hervor; die wirksame Substanz wird durch die Nieren wieder ausgeschieden. Auf die Gerinnung von Crustaceenblut ist dasselbe ohne Einfluss, ebenso auf die Gerinnung von Milch. Die Gerinnung des Myosin in den Muskeln beschleunigt es, ebenso den Eintritt der Todtenstarre.

Herter.

Ueber die chemischen Veränderungen des Grünfutters während seiner Umwandlung in Trockenfutter (ensilage) von Cl. Richardson (*Chem. Soc.* 1885, I, 80—89). In Uebereinstimmmung mit Kinch und Kellner fand der Verfasser, dass im Trockenfutter zuweilen über 50 pCt. des Gesammtstickstoffs nicht in Form von Eiweisskörpern enthalten sind, im frischen Futter dagegen nur 9 pCt. Die beim Trockenwerden durch Fermentation entstehenden Ammonsalze enthalten Milchsäure und noch mehr Essigsäure und verflüchtigen sich beim Trocknen zum Theil, weshalb bei der Analyse des Trockenfutters immer ein Verlust an Gesammtstickstoff im Vergleich zum Grünfutter constatirt wird. Bei der Fermentation zerfällt auch eine grosse Menge Kohlehydrat, so dass das Verhältniss von Kohlenstoff zum Eiweissstickstoff im Trockenfutter eher zu Gunsten des Stickstoffs verändert erscheint. Schotten.

Ueber Salpeterbildung von R. Warington (*Chem. Soc.* 1885, 1, 637—672). Die Resultate stimmen im Wesentlichen mit den von Soyka, Schlösing und Müntz, Tuxen u. A. erhaltenen überein.

Die Einzelheiten der Untersuchung lassen sich in einem Referat nicht gut wiedergeben. Eine Umwandlung von Ammoniak in Salpeter im menschlichen Organismus nach Eingabe von Ammoniaksalzen konnte Verfasser nicht constatiren, entgegen den Befunden von Bence Jones und von Weyl (*diese Berichte* XVIII, 34); die Menge des im normalen Harn vorhandenen Salpetersäurestickstoffes ermittelte er nach der Schlösing'schen Methode zu 4—16 Theilen auf 1 Million Theile Harn, oder 4—9.5 Milligramme in 10 Tagesstunden. Schotten.

Bericht über Patente

von **Rud. Biedermann.**

Erste Oesterreichische Sodafabrik in Hruschau. Verfahren zur industriellen Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff. (D. P. 30746 vom 26. Juli 1884.) Man lässt Schwefelwasserstoff bei gleichzeitiger Einwirkung von Hitze durch Sulfate der Alkalien oder alkalischen Erden streichen. Dabei tritt folgende Reaktion ein: $CaSO_4 + 4H_2S = CaS + 4H_2O + 4S$. Wenn alsdann bei fortdauernder Erwärmung Luft eingeblasen wird, so kann das Schwefelmetall wieder zu Sulfat oxydirt werden. Bei dem Verfahren muss Schwefelwasserstoff immer im Ueberschuss ($4H_2S$) vorhanden sein, damit der frei werdende Sauerstoff genügend Wasserstoff zur Vereinigung vorfindet, so dass die Verbindung mit Schwefel ausgeschlossen ist. Der in die Schwefelkondensationsräume gelangende Schwefelwasserstoff wird in die zur Erzeugung dieses Gases dienende Lauge (aus Leblancsoda-Rückständen) geleitet und so wieder verwendet. Es werden zwei gleich construirte Apparate angewendet, in welchen abwechselnd die Reduktion und Oxydation stattfindet. Die bei dem Oxydationsprocess frei werdende bedeutende Menge Wärme wird mittelst eines Röhrensystems zur Erwärmung des Sulfats in dem andern Apparat benutzt.

Dittler & Co. in Höchst a. M. Verfahren zur Herstellung trockener Salzgemische, welche beim Feuchtwerden schweflige Säure entwickeln. (D. P. 30844 vom 26. Juli 1884 ab.) Die Gemische bestehen aus den Sulfiten oder Bisulfiten der Alkalien oder alkalischen Erden oder einem Gemenge derselben; oder aus den Bisulfaten der Alkalien mit Zusatz von Chlorcalcium, Chlorzink

oder einem anderen wasseranziehenden Mittel oder ohne denselben. An feuchter Luft oder rascher durch Befeuchten mit Wasser wird aus diesen Gemischen schweflige Säure entwickelt.

Société Anonyme des Produits Chimiques de la Manufacture de Javel in Paris. Verfahren und Apparat zur Wiedergewinnung der nitrosen Verbindungen bei der Fabrikation von Schwefelsäure. (D. P. 30749 vom 12. August 1884 ab.) Die Abgangsgase der Schwefelsäureapparate, welche den Gay-Lussac-Thurm verlassen, enthalten immer noch nitrose Verbindungen, welche den grössten Theil der verwendeten Salpetersäure oder des Nitrates ausmachen. Auch die Anwendung mehrerer Gay-Lussacs genügt nicht, dies zu verhindern; denn einmal wird den durchziehenden Gasen ein zu grosser Widerstand entgegengesetzt; ferner genügen die Gay-Lussac-Thürme nicht, um eine so innige Mischung der Gase herbeizuführen, wie sie für die Reaktionen zwischen den nitrosen Verbindungen, der schwefligen Säure und dem Sauerstoff nöthig ist. Im vorliegenden Patent ist ein Apparat beschrieben, welcher die Gase zwingt, ohne dass sie irgend einen Widerstand zu überwinden brauchen, durch einen Regen von concentrirter Schwefelsäure zu ziehen, ehe sie sie in den Gay-Lussac gelangen. Der letztere dient nur noch zum Zurückhalten der nitrosen Schwefelsäure, welche mechanisch mitgerissen ist, und zur Beendigung der Absorption der nitrosen Produkte. Der Gay-Lussac kann daher kleinere Dimensionen erhalten. Der Säureregen, welcher durch besondere Vertheiler erzeugt wird, mischt die Gase sehr innig und absorbirt die nitrosen Verbindungen, ohne Widerstand zu bieten.

Charles Taquet in Chauny (Aisne). Verfahren zur Gewinnung von Chlor aus den Chlorcalciumrückständen der Ammoniaksodafabrikation. (D. P. 30839 vom 17. Juni 1884.) Das Verfahren beruht auf der Thatsache, dass sich Chlorcalcium bei hoher Temperatur durch Kieselerde in Gegenwart eines oxydirenden Agens (Mangansuperoxyd) zersetzt:

$$CaCl_2 + MnO_2 + 2SiO_2 = 2Cl + CaSiO_3 + MnSiO_3.$$

500 kg Chlorcalcium werden pulverisirt und mit ungefähr 450 kg pulverisirtem Mangansuperoxyd und 550 kg Kieselsäure gemischt. Diese Mischung wird alsdann bis zur Rothgluth erhitzt. Wenn das Chlorcalcium Wasser enthält, so bildet sich auch Salzsäure. Letztere wird dadurch aus dem Gasgemisch entfernt, dass dieses durch Wasser streicht, welches Mangansuperoxyd suspendirt enthält.

R. Nithack in Nordhausen. Spaltung von Metallchloriden und Metalloxychloriden, besonders der Erdalkalimetalle, des Magnesiums, Mangans und Chroms durch Ueberhitzen concentrirter Lösungen dieser Verbindungen an heissen,

besonders gasförmigen Körpern. (D. P. 30742 vom 29. Mai 1884.). Durch dies Verfahren soll die Spaltung von Metallchloriden bezw. Metalloxychloriden in Oxyde und Salzsäure, bezw. Chlor und höhere Oxydationsstufen bewirkt werden. In Betracht kommen die Chloride und Oxychloride der Erdalkalimetalle, des Magnesiums, Mangans und Chroms, sowie Gemische zweier oder mehrerer dieser Verbindungen. Heisse, stark concentrirte Lösungen derselben werden in fein vertheiltem Zustande (zerstäubt) mit heissen Körpern, wie Feuerluft, überhitzter Luft, überhitztem Wasserdampf, Mauerwerk oder sonstigen festen Stoffen in Berührung gebracht. Das Lösungswasser, durch die hohe Temperatur in überhitzten Dampf übergeführt, wirkt auf die Salze, für sich oder mit Luft gemischt, zersetzend oder oxydirend ein. Die der Zersetzung zu unterwerfenden Lösungen können auch feste Bestandtheile, wie Oxyde, Hydroxyde, Oxychloride, Chloride der oben bezeichneten Verbindungen zugehörigen Metalle, ferner fein vertheilte Kieselsäure oder Silicate suspendirt enthalten. Das Gemisch fester und dampfförmiger Theilchen muss ein oder mehrere Systeme von feuerfesten, eigenthümlich angeordneten Formstücken passiren, die als Staubfänger wirken. Die Operation mit Erdalkalichloriden und Kieselsäure oder Silicaten erfordert Hellrothgluth, die Operation mit Magnesiumchlorid für sich oder mit Mangan- und Chromchlorid erfordert schwache Rothgluth. Um die Umwandlung von Salzsäure in Chlor zu vervollständigen, füllt man einige Kammern hinter den Staubfängern mit Deacon'schen Contactsubstanzen.

C. Stöckmann in Ruhrort a. Rhein. Darstellung von Flusseisen aus phosphorhaltigem manganarmen Roheisen in der basischen Birne ohne Nachblasen. (D. P. 30036 vom 30. April 1884.) Das flüssige, manganarme Roheisen wird in eine mit Kalkzuschlag versehene heisse basische Birne abgestochen und Wind wird hindurchgeblasen. Sobald die Linien im Spectrum anfangen, schwächer zu werden, bringt man Ferromangan (phosphorhaltig oder phosphorarm) in die Birne. Durch den Zusatz des Mangans tritt eine Verzögerung in der Verbrennung des Kohlenstoffes ein, ohne die Oxydation des Phosphors zu beeinträchtigen. Das Mangan wird durch die eingeblasene Luft zu Manganoxydul oxydirt; dieses hat das Bestreben, sich mit einer Säure zu verbinden. Weil nun das *Si* bereits zu Anfang des Processes ausgeschieden und in den Kalk geführt ist und aus dem noch vorhandenen Kohlenstoff keine Säure gebildet werden kann, die mit dem Manganoxydul bei der herrschenden Temperatur eine Verbindung eingeht, so tritt durch den Sauerstoff der Luft Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure ein, welche phosphorsaures Manganoxydul bildet.

C. H. W. Hoepfner in Berlin. Darstellung von Natrium und anderen leichten Metallen auf elektrolytischem Wege. (D. P. 30414 vom 21. März 1884.) Um metallisches Natrium aus Kochsalz herzustellen, wird dasselbe in einem Tiegel geschmolzen, auf dessen Boden sich eine Schicht Kupfer oder Silber befindet. Statt des letzteren können auch andere schwere Metalle verwendet werden, mit Ausnahme von Quecksilber, dessen Siedepunkt zu niedrig ist. Die Seitenwände des Tiegels bestehen aus nicht leitendem Material. Die Metallschicht am Boden des Tiegels soll als Anode dienen und wird deshalb durch einen von unten oder von der Seite eingeführten Eisen- oder Kupferdraht mit dem entsprechenden Pol der galvanischen Batterie oder Dynamomaschine in Verbindung gesetzt. Wird nun der Strom dadurch geschlossen, dass die aus Kohle oder einem Metall bestehende Kathode in das geschmolzene Chlorid von oben eingetaucht wird, so beginnt eine lebhafte Abscheidung von metallischem Natrium, welches bei Luftzutritt verbrennt, bei Ausschluss derselben aber leicht gesammelt bezw. abdestillirt werden kann. Während sich hier das leichte Metall oben abscheidet, geht das Chlor nach unten zum Metall und bildet Chlorid, welches bei der hohen Temperatur schmilzt und bei andauerndem Strom die elektrolytische Flüssigkeit der Anode darstellt. Wegen ihrer Schwere bleibt sie am Boden des Tiegels.

Martin Kiliani in München. Zinkgewinnung durch Elektrolyse. (D. P. 29900 vom 11. März 1884.) Eine mit Ammoniumcarbonat versetzte Ammoniaklösung wird mit den zinkischen Materialien (präcipitirtem Zinkoxyd, Galmei, Zinkasche, Zinkstaub, zinkischen Ofenbrüchen) in mit Blei ausgekleideten Holzbottichen digerirt und gelangt dann, nach der Sättigung mit Zink, durch geeignete Filter in ein Reservoir, aus dem sie continuirlich in die einzelnen Elektrolysirkästen geleitet wird. Hier wird durch den elektrischen Strom ein Theil des Zinks in metallischem compacten Zustande auf der Kathode abgeschieden, während sich an der Anode eine dem abgeschiedenen Zink äquivalente Menge Sauerstoff entwickelt. Die Kathoden sind Zink- oder Messing-, die Anoden Eisenbleche. Die Lauge passirt die Elektrolysirkästen in continuirlicher Circulation mit einer Geschwindigkeit, die von ihrem Zinkgehalt und der Stromdichte an den Elektroden abhängig ist. Die aus den Elektrolysirkästen abfliessende Lauge wird hierauf in einem tiefer liegenden Reservoir gesammelt und durch Pumpen wieder in die mit den zinkischen Materialien gefüllten Sättigungskästen zurückgeschafft.

Dahl u. Co. in Barmen. Verfahren zur Trennung der Azofarbstoffe, welche aus diazotirten β-Naphtylaminmonosulfosäuren durch Combination mit α-Naphtolmonosulfosäuren hergestellt sind. (D. P. 30640 vom 20. Mai 1884.) Die

aus den β-Naphtylaminmonosulfosäuren und den α-Naphtolmonosulfosäuren, welche der Naphtionsäure und der Sulfonaphtalidamsäure entsprechen, entstehenden Farbstoffe (vgl. D. P. 29084 auf S. 9) können auch aus den Farbstoffgemengen erhalten werden, welche durch Einwirkung der Diazoverbindungen des Naphtylaminmonosulfosäuregemenges auf die genannten α-Naphtolmonosulfosäuren entstehen. Lässt man die erhaltene Farbstofflösung unter öfterem Umrühren einige Stunden stehen, so scheiden sich die Farbstoffe aus den Säuren I und II grösstentheils ab. Durch Zusatz von ein wenig Salz wird dies beschleunigt. Aus dem Filtrat wird der Farbstoff der Säure III ausgesalzen.

E. Aug. Mebus in Newyork. Verfahren zur Darstellung arsensaurer Salze unter gleichzeitiger Gewinnung von Salpetersäure. (D. P. 31149 vom 24. Juli 1884.) An Stelle der bisherigen Methode des Calcinirens eines Gemenges von Arsenik, Salpeter und Soda oder der Oxydation des Arseniks mit Salpetersäure und Neutralisation der Arsensäure mit Soda verfährt man folgendermaassen: Eine Mischung von Salpeter und Arsenik wird mit Arsensäurelösung übergossen, worauf Dampf eingeleitet wird. Die entweichenden salpetrigen Dämpfe werden durch Luft und Wasser zu Satpetersäure oxydirt, welche entweder für sich besonders aufgesammelt werden kann oder zweckmässiger aus den höher gelegenen Condensatoren in den Entwickelungsapparat zurückfliesst und neue Mengen von Arsenik oxydirt, bis endlich durch Verlust von Salpetersäure der Process zum Stillstand kommt. Anstatt zu der Mischung von Salpeter und Arsenik Arsensäurelösung fliessen zu lassen, kann man zu einer Mischung von Arsenik und Arsensäure eine Lösung von Salpeter geben; auch kann man behufs Einleitung des Processes statt Arsensäure Schwefelsäure anwenden, deren Menge nur zur Zersetzung eines kleinen Bruchtheiles von Salpeter zu genügen braucht.

H. Schüchtermann in Dortmund. Verfahren zur Bindung aller in der Thomasschlacke enthaltenen Säuren an Kalk unter gleichzeitiger Abscheidung der durch Kalk ersetzten Metalloxyde. (D. P. 30891 vom 8. April 1884.) Die zerkleinerten, von metallischem Eisen ganz oder doch nahezu ganz befreiten Schlacken werden mit 1—20 pCt. Chlorcalcium in Lösung innig gemischt, darauf wird die Masse getrocknet und dann in geeigneten Oefen bei steter Anwesenheit von überhitztem Wasserdampf geglüht. Dadurch werden die in der Schlacke enthaltenen, an Schwermetalloxyde gebundenen Säuren, wie Schwefelsäure, Kieselsäure und Phosphorsäure, von jenen getrennt und an Kalk gebunden. Aus diesem Produkt kann man nun nach bekannten Methoden die Phosphate extrahiren.

F. Lewis Harris in Baltimore. Herstellung von künstlichem Dünger aus phosphorhaltigen Substanzen. (D. P. 30748 vom 12. August 1884.) Thierische Abfälle, wie Hufe, Hörner, Haare u. s. w., werden in einem luftdicht geschlossenen Gefäss mit Wasser bei 120° und darüber behandelt. Mit der entstandenen stickstoffhaltigen Flüssigkeit werden Phosphate, mineralischer und phosphatischer Guano, Austern und andere Seemuscheln in einem ebensolchen Gefäss bei 120° oder darüber gekocht, wodurch dieselben leicht bröcklich werden und getrocknet und zerkleinert. Sie bilden den stickstoffhaltigen Phosphatdünger.

Eduard Bohlig und Dittenberger in Eisenach. Verfahren der Reinigung von saturirtem Dünnsaft der Zuckerfabriken durch ein Magnesiapräparat. (D. P. 30750 vom 17. August 1884.) Der Saft wird über einem Gemenge von Holzkohle und Magnesiahydrat filtrirt, welches man durch Glühen von Holzraspelspänen mit Magnesia unter völligem Abschluss der Luft und Anfeuchten der Masse zur Ueberführung des Magnesiumoxydes in das Hydroxyd erhält. Die Magnesia bringt in Folge der Absorption von Kohlensäure den im Dünnsafte etwa vorhandenen als Bicarbonat gelösten Kalk als Carbonat krystallinisch auf dem Filtrirmaterial zur Abscheidung, während ein Theil derselben als Carbonat in Lösung gehen und dem Safte die alkalische Reaktion erhalten soll, ohne wie der sonst die alkalische Reaktion hervorrufende Kalk durch Einwirkung auf schwefelsaures Kali das den Zucker gefährdende Aetzkali bilden zu können. Die frisch geglühte Holzkohle wirkt entfärbend als Ersatz der Knochenkohle. Die Filtration erfolgt in kontinuirlich wirkenden dem Erfinder früher schon patentirten Wasser-Reinigungsapparaten.

C. Roth in Berlin. Herstellung reiner unverharzbarer Maschinenschmier- und Einfettungsöle aus Erdölen oder deren hochsiedenden Bestandtheilen. (D. P. 30786 vom 17. Juni 1884.) Das Mineralöl wird mehrmals über Kaliumpermanganat destillirt. Die verharzungsfähigen Bestandtheile des Oeles werden oxydirt und an Kali gebunden, sodass sie zurückbleiben, während gereinigtes Mineralöl abdestillirt.

C. Roth in Berlin. Darstellung harzfreier Schmier- und Einfettungsöle aus Petroleum und Braunkohlentheerkohlenwasserstoffen durch Behandeln mit concentrirter Essigsäure. (D. P. 30787 vom 1. August 1884.) Die Kohlenwasserstoffe werden mit concentrirter Essigsäure durchgeschüttelt. Die harzartigen Bestandtheile lösen sich in der Essigsäure, das zurückbleibende Oel wird mit Wasser und Alkalilösung gewaschen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S. Stallschreiberstr. 45/46.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Gesetze der Auflösung von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 100, 50 und 441). In der ersten dieser Mittheilungen entwickelt der Verfasser theoretisch aus den Grundsätzen der Thermodynamik eine Beziehung zwischen der Löslichkeit von Salzen, der Lösungswärme und der Temperatur. Es wird dabei vorausgesetzt, dass die von Wüllner erkannte Proportionalität zwischen der Dampfspannung von Salzlösungen und dem Salzgehalte auch für gesättigte Lösungen noch gültig sei. Aus diesem Grunde und in Folge anderer Vernachlässigungen beansprucht die erhaltene Gleichung nur angenäherte Gültigkeit. Doch kann daraus geschlossen werden, dass die Löslichkeit derjenigen Salze, deren Auflösung unter Wärmeabsorption stattfindet, mit steigender Temperatur zunehmen muss, und umgekehrt. Diese Folgerung wird in der zweiten Mittheilung mit der Erfahrung verglichen. Es ist bekannt, dass die meisten krystallisirten Salze sich unter Wärmeabsorption lösen, und dass gleichzeitig ihre Löslichkeit mit der Temperatur steigt, in Uebereinstimmung mit dem theoretischen Ergebniss. Für den umgekehrten Fall, abnehmende Löslichkeit verbunden mit positiver Lösungswärme, können nur wenige Beispiele namhaft gemacht werden. — Die aufgefundene Gesetzmässigkeit wird alsdann nach Analogie auf die Lösungen von Flüssigkeiten und Gasen ausgedehnt und nach dem Verfasser scheint dieselbe auch hier ohne Ausnahme gültig. — Bezüglich solcher Flüssigkeiten, welche sich bei mittleren Temperaturen gegenseitig in begrenzter Menge lösen, kommt Verfasser zu dem Schlusse, dass dieselben vollkommen mischbar werden müssen, entweder bei höheren Temperaturen, wenn die Vermischung unter Wärmeabsorption stattfindet, oder bei niedrigeren Temperaturen, wenn die Vermischung Wärme entwickelt.

Horstmann.

Die Bildung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Ueberschwefelsäure bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure von Franz Richarz (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XXIV, 183). Verfasser hat untersucht, wie die Bildung von Superoxyden bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure zwischen Platinelektroden durch verschiedene physikalische Umstände (Dauer des Stromschlusses, Stromesdichtigkeit, Concentration der Säure, u. s. w.) beeinflusst wird. Die Resultate sind noch nicht abgeschlossen. Horstmann.

Ueber die Bestimmung der specifischen Wärme des Urans von Ad. Blümcke (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XXIV, 263). Verfasser bemerkt wiederholt, dass er bei der Bestimmung der specifischen Wärme des Urans mit Cl. Zimmermann gemeinschaftlich thätig gewesen sei, und dass nach seinen Aufzeichnungen aus den Versuchen die Zahl 0.0280 sich ergebe, statt der von Zimmermann angegebenen Zahl 0.02765 (*diese Berichte* XVII, 851). Der Unterschied wird dem chemischen Publikum kaum Schmerzen machen. Horstmann.

Untersuchungen über die untersalpetrigsauren Salze von Berthelot und Ogier (*Ann. chim. phys.* IV, 230) vergl. *diese Berichte* XVI, 221.

Ueber die Bestimmung des Brechungsindex verflüssigter Gase von L. Bleekrode (*Proc. Royal Soc.* XXXVII, 339). Verfasser beschreibt ausführlich die von ihm angewendete Methode zur Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens condensirter Gase und theilt die Resultate seiner Messungen mit, welche sich auf schweflige Säure, Cyan, Cyanwasserstoff, Stickoxydul, Kohlensäure, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Chlor, Ammoniak, Aethylen, Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff erstrecken. Aus der Discussion der Resultate sei hervorgehoben, was sich auf den Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex (n) und der Körperdichte (D) bezieht. Die Speculationen über den Einfluss der chemischen Zusammensetzung und Constitution auf das Lichtbrechungsvermögen gingen bekanntlich meistens von der Annahme aus, dass die Grösse $[(n-1)]\,D$, das sog. specifische Lichtbrechungsvermögen, eine Constante sei, bis vor Kurzem gezeigt wurde, dass nach den heutigen Lichttheorien eine andere Grösse, nämlich $(n^2-1)\,(n^2+2)\,D$, mit grösserem Rechte als »Refraktionsconstante« angesprochen werden dürfe. Dem wiederspricht auch die Erfahrung nicht (man vergl. in dieser Beziehung H. Landolt, *diese Berichte* XV, 1031), und die Messungen des Verfassers bestätigen von Neuem, dass die letztere Refraktionsconstante wirklich sehr nahe constant bleibt, wenn Gase zur Flüssigkeit verdichtet werden, während dabei $(n-1)-D$ beträchtlich sich ändert. Ferner sei bemerkt, dass die

Atomrefraktion des Wasserstoffs in den verflüssigten Halogenwasserstoffsäuren gleich 1.3 sich ergiebt, d. i. ebenso gross, als in den flüssigen organischen Verbindungen. Frühere Versuche, welche mit wässrigen Lösungen jener Säuren angestellt waren, hatten eine abnorme, bedeutend grössere Zahl angezeigt. Anhangsweise theilt der Verfasser noch Bestimmungen des Lichtbrechungsvermögens von flüssigem Brom und von einigen metallorganischen Verbindungen mit.

Horstmann.

Ueber das Atomgewicht des Titans von S. E. Thorpe (*Chem. Soc.* 1885, I, 108—132). Aus der Zusammensetzung des Tetrachlorids, Tetrabromids und Dioxyds wird das Atomgewicht des Titans = 48.013 berechnet. Das ist auch das Gewicht, welches das periodische Gesetz von Mendelejeff verlangt. Rose (*Pogg. Ann.* 15, 145.) berechnete aus dem Chlorid Ti = 48.13, aus dem Oxyd Ti = 49.58. Mosander (*Pogg. Ann.* 19, 212) berechnete aus dem Oxyd Ti = 47.04; Pierre (*Ann. Chim.* [3], 20, 257) aus dem Chlorid Ti = 50.259. Den Siedepunkt des Tetrachlorids fand Thorpe in Uebereinstimmung mit früheren Versuchen (*Transact.* 1880, 329) 136.35° bei 753.28 mm Druck; den des Tretrabromids in Uebereinstimmung mit Duppa (*Proc. Roy. Soc.* 8, 42) = 229° uncorr., den Schmelzpunkt gegen 40°.

Schotten.

Ueber Trennung durch Capillarattraction von J. U. Lloyd (*Chem. News* 51, 51—54). Der Verfasser fand, dass wenn man eine verdünnte Lösung von Ferrisulfat von einem Streifen Filtrirpapier aufsaugen lässt, das Eisen nur bis zu einer gewissen Höhe auf dem benetzten Papier nachweisbar ist. Der durch eine deutliche Linie abgegrenzte obere Theil der aufgesaugten Flüssigkeit ist farblos und enthält keine Spur von Eisen. Die Höhe der eisenfreien Zone wächst mit dem Grade der Verdünnung der Eisenlösung. Mit ganz concentrirter Ferrisulfatlösung findet keine Trennung statt. Wie Ferrisulfat verhält sich Ferrosulfat und Kupfersulfat. Wird eine Lösung, welche alle drei Salze enthält, durch Filtrirpapier aufgesaugt, so sind vier durch Linien abgegrenzte Zonen erkennbar. Die oberste enthält farblose Flüssigkeit ohne Metallgehalt; die folgende enthält Ferrosulfat, die dritte daneben das Kupfersulfat und die unterste das Ferrisulfat. Auch eine Lösung von Bleiacetat bietet ähnliche Erscheinungen dar. Der Verfasser bezeichnet dieselben als Trennung durch Capillarattraction; er neigt sich der Ansicht zu, dass die Moleküle der festen Salze in den Poren des Papiers zurückgehalten werden, während das flüssige Lösungsmittel sich weiter verbreiten kann.

Mylius.

Ueber das Verhalten der Haloïdverbindungen des Silbers gegen das Sonnenspektrum und die Steigerung der Empfindlichkeit desselben gegen einzelne Theile des Spektrums durch Farbstoffe und andere Substanzen von Joseph Maria Eder

(*Monatsh. f. Chem.* 6, 1—47 [Mit 14 Holzschnitten]). Die Silberhalogenide werden in Form von Gelatineemulsionen angewandt und die Steigerung ihrer Lichtempfindlichkeit gegenüber grünen, gelben und rothen Strahlen unter dem Einfluss verschiedener Farbstoffe geprüft: Die Resultate sind aus den dem Originale beigegebenen Spektralcurven ersichtlich. Auch ungefärbte Substanzen, nämlich schwachsaures, alkoholisches Silbernitrat resp. Ammoniak steigern die Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine und zwar gegen weisses Licht um das 2—3fache. Das aus der eventuell gefärbten Bromsilbergelatinelösung durch Ausschleudern isolirte und gewaschene Bromsilber enthält stets noch Gelatine und eventuell Farbstoff eingeschlossen. Das Maximum der sensibilisirenden Wirkung eines Farbstoffes liegt weiter gegen Roth zu, als das Maximum der Absorption in der (mit dem nämlichen Farbstoff) gefärbten Gelatine. Bezüglich weiteren Einzelheiten muss auf das ausführliche Original verwiesen werden. Gabriel.

Ueber die Zersetzung wässeriger Lösungen von Unterchlorsäure und von Chlor im Sonnenlicht von Alfred Popper (*Ann.* **227**, 161—180). Verfasser fasst die Resultate seiner Versuche folgendermaassen zusammen: »1. Chlorwasser, im Sonnenlicht entfärbt, sodann mit Kalilauge neutralisirt und schliesslich eingedampft, hinterlässt einen Salzrückstand, welcher aus $KClO_3$ und KCl besteht; $KClO_4$ ist darin nicht vorhanden. Die vorliegenden Versuche lassen es unentschieden, ob die Chlorsäure primär gebildet wird: $6Cl + 3H_2O = 5HCl + HClO_3$, oder ob zunächst, wenigstens theilweise, unterchlorige Säure und erst aus deren Kalisalz beim Eindampfen $KClO_3$ entsteht: $6Cl + 3H_2O = 3HCl + 3HClO$; $3KClO = 2KCl + KClO_3$, ein Vorgang, welcher, wie man sieht, auf das Endresultat ohne Einfluss wäre. Nebenher läuft bekanntlich unter der Einwirkung des Lichts die Zersetzung $6Cl + 3H_2O = 6HCl + O_3$. 2. In einer Lösung von Unterchlorsäure in Wasser entstehen im Licht primär wesentlich Chlorsäure, Chlor und Sauerstoff: $3ClO_2 + H_2O = 2HClO_3 + O + Cl$. Kleine Mengen von Ueberchlorsäure entstehen nebenher auf Kosten der Chlorsäure und des Sauerstoffs in der Weise, das für jede Molekel $HClO_4$ eine Molekel $HClO_3$ und ein Atom Sauerstoff weniger gebildet wird, als nach obiger Gleichung entstehen sollte. Das frei gewordene Chlor wirkt dann secundär auf Wasser im Sinn der unter 1. beschriebenen Zersetzung: es entsteht nun Salzsäure und eine neue Menge von $HClO_3$ und Sauerstoff. — Können Chlor und Sauerstoff frei entweichen, so wirkt selbstverständlich nur jener Theil des Chlors weiter auf Wasser ein, welcher in der Lösung absorbirt bleibt. Darauf sind die kleinen Mengen Salzsäure zurückzuführen, welche gefunden wurden, wenn die Zersetzung in offenen Gefässen erfolgte.« Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Borsäure auf Calciumcarbonat in der Kälte von Lester Reed (*Chem. News* 51, 63). Es wird aus der Bildung einer oberflächlichen harten Kruste auf einem Brei aus Schlemmkreide und Borsäurelösung beim Trocknen an der Luft der Schluss gezogen, dass Borsäure im Stande ist, in der Kälte auf Calciumcarbonat unter Verdrängung der Kohlensäure zu reagiren.

Mylius.

Einwirkung der Nitrite auf neutrale Ferrosalze von A. Piccini und F. Marino-Zuco (*Atti d. Acc. d. Linc. Rdct.* 15—19). Vor einiger Zeit (*Ber.* XIV, 2420) hat Piccini eine Bestimmung der salpetrigen und Salpetersäure nebeneinander angegeben, welche darauf beruht, dass die Lösung eines salpetrigsauren Salzes mit überschüssigem neutralen Eisenchlorür den Stickstoff vollständig in Form von Stickoxyd entlässt. In der vorliegenden Abhandlung wird gezeigt, dass der Stickstoff nicht vollständig als Stickoxyd entwickelt wird, wenn man an Stelle eines Ueberschusses nur die zur doppelten Zersetzung gerade nöthige Menge des Ferrosalzes anwendet. Die Zersetzung wurde entweder durch Wechselwirkung zwischen $AgNO_2$ und $FeCl_2$ oder zwischen $Ba(NO_2)_2$ und $FeSO_4$ ausgeführt. Es hat sich hierbei gezeigt, dass in der Flüssigkeit Stickstoff als salpetrige Säure zurückbleibt und zwar steht diese Menge des Stickstoffs zu derjenigen, welche sich als NO entwickelt, in dem Verhältniss von 1 : 5, indem das gebildete Eisenoxyd ein basisches Nitrat in Form eines ockerartigen Pulvers der Formel $(2Fe_2O_3).N_2O_5$ bildet nach der Gleichung: $6Fe(NO_2)_2 = 10NO + Fe_2O_3 + Fe_4N_2O_{11}$. Es mag noch erwähnt werden, dass Baryumnitritlösung auf Lackmus- und Curcumapapier nicht einwirkt, dass das Papier aber beim Trocknen deutlich alkalische Reaktion anzeigt. Siehe Lang, *Pogg. Ann.* CXVIII, 290 und Hampe, *Ann.* CXXV, 337. Reines Eisensulfat in Form eines grünen krystallinischen Pulvers, welches sich in wohl verschlossenen Fläschchen jahrelang unverändert hält, wird gewonnen, wenn man dünnen Eisendraht in reiner verdünnter Schwefelsäure auflöst, die Lösung heiss filtrirt und das Filtrat unter plötzlichem Abkühlen stark schüttelt. Das so erhaltene Pulver wird mit 50 pCt. Alkohol gewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet.

Deunstedt.

Ueber ein krystallisirtes Hydrat der Phosphorsäure von A. Joly (*Compt. rend.* 100, 447—450). Verfasser beobachtete, dass die Mutterlauge des Phosphorsäuretrihydrates in der Winterkälte zu prismatischen Blättchen eines neuen Hydrates erstarrt, welches über Schwefelsäure getrocknet die Formel $P_2O_5 + 4H_2O$ aufweist; es schmilzt bei 27°, hat die Schmelzwärme — 3.64 Cal. und löst sich in weniger als 100 Theilen Wasser unter Wärmeabsorption, in mehr Wasser unter Wärmeentwicklung. Während bei der Vereinigung von P_2O_5

mit 3 H_2O für je 1 H_2O im Mittel 4.98 Cal. frei werden, entwickelt sich bei Aufnahme des vierten Moleküls H_2O nur 1.85 Cal. Das überschmolzene Hydrat $P_2O_5 + 4H_2O$ krystallisirt durch Berührung mit einem Krystall von $As_2O_5 + 4H_2O$ und umgekehrt. Gabriel.

Zellige Struktur des Gussstahls von Osmond und Werth (*Compt. rend.* 100, 450—452). Werden 0.02—0.03 mm dicke, mittelst Canadabalsams auf Glas gekittete Gussstahlplättchen mit kalter, verdünnter Salpetersäure behandelt, so löst sich das Eisen, während eine kohlenstoffhaltige Verbindung (dérivé nitré d'un hydrate de carbone) zurückbleibt. Aus der mikroskopischen Prüfung des Rückstandes lässt sich schliessen, dass der Gussstahl zellige Struktur besitzt, indem das Eisen den Kern, das Kohlenstoffeisen die Hülle der Zellen ausmacht. Diese einfachen Zellen vereinigen sich zu Zellenkomplexen (Korn des Stahls), welche in den dünnen Plättchen durch leere Zwischenräume (polygonbildende Linien) getrennt erscheinen, also keine Hülle besitzen. Löst man einen Gussstahlstab am positiven Pol eines Bunsenelements in verdünnter Salzsäure auf, so bleibt ein die ursprüngliche Form bewahrender Rückstand (ein Eisencarbür), welcher aus kleinen Flittern besteht: selbige bilden also ein Netz, in dessen Maschen sich das Eisen befand. Aetzt man polirte Stahlflächen mit concentrirter Salpetersäure und wäscht dann mit viel Wasser ab, so tritt der dendritische Aufbau der Zellenkomplexe zu Tage. Im gehärteten Stahl zeigen sich nur einfache Zellen, keine Zellenkomplexe und Eisencarbür findet sich viel seltener eingelagert als es in dem nämlichen Stahl nach dem Umschmelzen anzutreffen ist. Durch Hämmern des Stahls wird der Zellkern verlängert und die wenig dehnbare Hülle mehr oder weniger verschoben. Gabriel.

Ueber die Auflösung von Magnesiumcarbonat durch Kohlensäure von R. Engel (*Compt. rend.* 100, 444—447). Verfasser hat in einem Apparat, dessen Beschreibung er giebt, die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats bei 12° unter verschiedenem Druck bestimmt. Aus den erhaltenen Zahlen lässt sich die Formel $x^m = ky$ ableiten (vgl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 137), in welcher $m = 0.37$ und $k = 0.03814$ bedeuten.

Druck der Kohlensäure	Gelöstes Magnesiumcarbonat in 1 L [1]		
	gefunden	berechn. für m = 0.37	berechn. für m = 0.333
0.5 Atm.	20.5	20.3	21.5
1 »	26.5	26.2	27.1
1.5 »	31.0	30.4	31.03
2 »	34.2	33.8	34.1
2.5 »	36.4	36.8	36.7
3 »	39.0	39.3	39.08
4 »	42.8	43.7	43.01
6 »	50.6	50.8	49.2

[1] Abzüglich 0.97 g, welcher Betrag sich in 1 L reinen Wassers löst.

Setzt man $m = 0.333$, so wird $x = k^3y^3$, also $y = \frac{1}{k}\sqrt[3]{x}$, d. h. die gelöste Menge ist proportional der Kubikwurzel aus dem Druck der Kohlensäure. Unter Atmosphärendruck stellt sich die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats bei verschiedenen Temperaturen, wie folgt:

bei 3.5°	35.6 g	Magnesiumcarbonat,	berechnet	36.1
» 12°	26.5 g	»	»	25.7
» 18°	22.1 g	»	»	21.8
» 22°	20.0 g	»	»	20.3
» 30°	15.8 g	»	»	—
» 40°	11.8 g	»	»	—
» 50°	9.5 g	»	»	—

Die berechneten Zahlen sind erhalten durch Multiplication der Constanten 23.4 mit dem Löslichkeitscoëfficienten der Kohlensäure für die betreffende Temperatur. Gabriel.

Apparate für chemische Laboratorien von Joh. Walter (*Journ. pr. Chem.* **31**, 116—119). Der auch durch Figur veranschaulichte Handregulator für elektrisches Licht zur Projection der Spectra enthält eine drehbare Scheibe, auf deren Peripherie die mit den verschiedenen Salzlösungen getränkten Kohlenspitzen befestigt sind. Den Gegenpol bildet entweder ein Kohlestab oder eine excentrisch aufgeschraubte Kohlenscheibe, die vor den im Centrum befestigten Vortheile haben soll. Schotten.

Organische Chemie.

Absoluter Aether von Squibbs (*Chem. News* **51**, 66—69 und 76—78). Die in den Angaben über das specifische Gewicht des Aethers bestehenden Differenzen veranlassten den Verfasser, eine erneute Bestimmung der Dichte zu versuchen. Der Aether wurde mit Hilfe eines ausführlich beschriebenen Apparates im Grossen gewonnen, durch wiederholtes Schütteln mit Wasser vom Alkohol, durch wochenlang fortgesetztes Schütteln mit geschmolzenem Chlorcalcium vom Wasser befreit und unter vermindertem Druck destillirt. Die erste Fraction des Destillates ergab als specifisches Gewicht 0.71838 bei 15.6° verglichen mit Wasser derselben Temperatur als Einheit. Es wird die

Ansicht ausgesprochen, dass der so gewonnene Aether nicht absolut sei, sondern sowohl Wasser als Alkohol enthalte; er wird nämlich durch Schütteln mit Rosanilinacetat schwach roth gefärbt (Prüfung auf Wasser) und der wässrige Auszug liefert mit Jod und Alkali eine Spur Jodoform (Prüfung auf Alkohol). In einer beigefügten Tabelle sind die specif. Gewichte eines mit 90.75 procentigem Alkohol vermischten Aethers den verschiedenen Verdünnungen nach zusammengestellt. Mylius.

Ueber das Glycol, seine Erstarrung und Darstellung von G. Bouchardat (*Compt. rend.* 100, 452—453). Nach Zeller und Huefener (*Journ. pr. Chem.* [2] 11, 229) bereitet enthält das Glycol (Siedep. 197.5°) nur 3 pCt. unter 198° siedender Substanz beigemengt, und der gleichzeitig entstehende Diäthylenalkohol (Siedep. 250°) kann leicht entfernt werden; etwa 1/4 des angewandten Aethylenbromids geht in Bromäthylen über, dessen Dibromür bei 187° siedet und bei — 26° schmilzt; benutzt man statt des Kaliumcarbonats Calcium- oder Magnesiumcarbonat, so tritt zwar kein Bromäthylen auf, aber die Glycolbildung geht zu träge vor sich. Das Glycol erstarrt in verdampfendem Chlormethyl, schmilzt bei — 11.5°, zeigt den Zustand der Ueberschmelzung in hohem Grade und wird mit einem Gehalt von 1—6 Aeq. Wasser noch nicht bei — 55° fest. Gabriel.

Ueber Glycolmonochlorhydrin von G. Bouchardat (*Compt. rend.* 100, 453—454). Zur Darstellung des Glycolmonochlorhydrins benutzt man vortheilhaft rohes, etwas Wasser enthaltendes Glycol, weil reines Glycol weniger als 1 Aeq. Chlorwasserstoff aufnimmt. Digerirt man das Gemisch im geschlossenen Gefäss und destillirt, so geht zunächst wenig saures Wasser und Aethylenchlorid, dann etwa die Hälfte zwischen 106—107° und darnach ca. 1/4 bei 128° (Glycolmonochlorhydrin) über. Die Fraction 106—107° hat etwa die Zusammensetzung $2C_2H_5ClO + HCl + 8H_2O$, zeigt die Dichte 1.1926 bei 0°, giebt Glycol, wenn man mit Soda genau absättigt und destillirt, und liefert bei Siedetemperatur mit Brom behandelt, hauptsächlich Bibromessigsäure (Siedep. 135°, Schmelzp. 43—48°) Aethylenbromid, ferner etwas Bromal, Tetrabromkohlenstoff (Siedep. 188°, Schmelzp. ca. 90°) und Bromoform. Ein Gemisch von 1 Aeq. Glycol mit $4H_2O$ erstarrt bei — 11° und wird völlig fest bei — 17°. Gabriel.

Ueber die Oxydation der Monocarbonylketone von G. Wagner (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (1) 645—679 und 695—732). Bei seinen ersten mit dem Aethylpropylketone angestellten Oxydationsversuchen mittelst des Chromsäuregemisches erhielt Verfasser, wie bereits mitgetheilt (*diese Berichte* XV, 1194), immer nur Butter- und Essigsäure, später jedoch gelang es ihm durch genauere Versuche fest-

zustellen, dass als Oxydationsprodukt dieses Ketons auch Propionsäure entsteht. Zum entscheidenden Versuche wurden 70 g Aethylpropylketon mit 230 g $K_2Cr_2O_7$, 350 g Schwefelsäure und 3000 g Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, dann die sauren Oxydationsprodukte abdestillirt, mit Soda neutralisirt, die Natronsalze darauf mit Aether ausgezogen und mittelst Schwefelsäure und Isobutylalkohol in die entsprechenden Ester übergeführt: Schon das Fraktioniren dieser Ester ergab, dass hier Isobutylester der Essig-, Propion- und Buttersäure entstanden waren, deren Hauptmengen in den zwischen 116°—118°, 136°—137° und 156.5°—157.5° siedenden Antheilen übergingen. Diese drei Antheile wurden sodann mit Barytwasser verseift, die erhaltenen Säuren in ihre Silbersalze übergeführt, letztere fraktionirt gefällt und in den verschiedenen Fällungen die Silbermengen bestimmt. Die aus dem ersten Antheile erhaltenen Niederschläge erwiesen sich als das Silbersalz der Essigsäure, aus dem zweiten als das der Propionsäure und aus dem dritten als der Buttersäure angehörig. Auf dieselbe Weise wurde die Oxydation des Propylisobutylketons ausgeführt, von welchem 20 g mit 50 g $K_2Cr_2O_7$, 67 g Schwefelsäure und 600 g Wasser behandelt wurden. Zur Feststellung der entstandenen Säuren wurden aber nur die fraktionirt gefällten Silbersalze analysirt. Als unmittelbare Oxydationsprodukte erwiesen sich Valerian- und Propionsäure, durch deren weitere Zersetzung wohl auch die Bildung der gleichfalls aufgefundenen Essigsäure und des Acetons zu erklären ist. Ausserdem wurde noch Kohlensäure erhalten, die übrigens auch bei der Oxydation des Aethylpropylketons und der übrigen Ketone entsteht, deren Beschreibung noch folgt. Das Aethylisobutylketon wurde aus dem Chloranhydride der synthetisch nach der Methode von Schmidt und Sachtleben (*Ann.* 193, 94) dargestellten Isopropylessigsäure und Zinkäthyl gewonnen. Zur Oxydation wurden von diesem bei 134.7°—135° (735 mm) siedenden Ketone 60 g in 4 Portionen mit je 40 g $K_2Cr_2O_7$, 60 g Schwefelsäure und 530 g Wasser angewandt und hierbei als unmittelbare Produkte erhalten: Isopropylessig-, Isobutter-, Propion- und Essigsäure und ausserdem als Zersetzungsprodukte der beiden zuerst genannten Säuren Aceton und Dimethakrylsäure. Die Oxydation des Aethylisopropylketons (aus dem Isobutylchloride und Zinkäthyl) mittelst des Chromsäuregemisches ergab folgende Produkte: Isobutter-, Propion-, Essig-, Kohlensäure und Aceton. Das Methylisobutylketon wurde aus dem nach der Methode von Conrad und Limbach (*Ann.* 192, 153) zuerst dargestellten Isopropylacetessigsäureester als eine bei 115.5° (745 mm) siedende Flüssigkeit erhalten. Die Trennung der bei der Oxydation dieses Ketons mittelst des Chromsäuregemisches gebildeten Säuren geschah durch Ueberführen in die Isobutylester, in der Art wie bereits oben beim Aethylpropylketon angegeben. Als Oxydationsprodukte

wurden hierbei Isopropylessig- und Isobuttersäure constatirt. Dasselbe den Verlauf der Oxydation in zwei Richtungen bestätigende Resultat ergab die Behandlung des Methylisoamylketons mit dem Chromsäuregemisch, indem unter den Oxydationsprodukten desselben Isopropylessig- und Isobutylessigsäure festgestellt werden konnten. Das von Wagner aus dem Isobutylacetessigsäureester dargestellte Methylisoamylketon siedete bei 144°—144.5° (752 mm). Zur weiteren Aufklärung des Oxydationsverlaufs der Ketone wurde sodann das Methyläthylketon in den Bereich der Untersuchung gezogen. Die Oxydation wurde aber nicht mit diesem Ketone selbst, sondern mit dem entsprechenden sekundären Alkohol ausgeführt. Da aber das hierbei erhaltene Resultat keine positiven Folgerungen zuliess, so wurde auch noch das Methylsekundärbutylketon mit dem Chromsäuregemisch oxydirt. 25 g dieses Ketons, das als eine leicht bewegliche bei 117° bis 118° (765 mm) siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0.811 bei 0° erhalten worden war, wurden mit 75 g doppeltchromsaurem Kali, 115 g Schwefelsäure und 100 g Wasser behandelt, die erhaltenen Säuren in die Silbersalze übergeführt und dann die üblichen Silberbestimmungen gemacht, aus welchen Wagner den Schluss zieht, dass bei der Oxydation dieses Ketons neben der Essigsäure auch noch eine kohlenstoffreichere Säure, aller Wahrscheinlichkeit nach, die Methyläthylessigsäure entstanden sein muss. Als Gesammtresultat aller seiner Oxydationsversuche der Ketone theilt nun Wagner die folgenden Schlussfolgerungen mit:

I. Jedes Ketonmolekül, ob es gesättigte oder aromatische Radikale enthält, oxydirt sich immer nur an irgend einer einzigen Stelle.

II. In jedem Ketonmoleküle, in welchem beide am Carbonyl befindlichen Kohlenstoffatome hydrogenisirt sind, wird bei der Oxydation hauptsächlich, wenn auch nicht ausschliesslich, immer nur das eine der dem Carbonyle benachbarten Kohlenstoffatome oxydirt. Hierdurch geht an dieser Stelle die Abspaltung vor sich, wobei dasjenige Ketonradikal, dessen Kohlenstoff von dem Carbonyle losgelöst worden ist, je nach seiner Struktur als Endprodukt entweder ein Säuremolekül oder ein Molekül eines neuen Ketons bildet, während das andere Radikal mit dem Carbonyle in allen Fällen ein Säuremolekül giebt.

III. Es werden aber nicht alle Moleküle eines Ketons, dessen Radikale verschieden sind, in ein und derselben Weise oxydirt, denn in einigen derselben wird das eine der am Carbonyle befindlichen Kohlenstoffatome oxydirt, in anderen Molekülen wieder das andere, so dass jedes Keton unmittelbar wenigstens vier Oxydationsprodukte bildet.

IV. Die Anzahl der Ketonmoleküle, die sich in der einen Richtung oxydiren, ist niemals der sich in der anderen Richtung oxydirenden Molekülzahl gleich, weil die Oxydationsfähigkeit der hydrogenisir-

ten Kohlenstoffatome (von denen wohl jedes oxydirbar) dennoch verschieden ist. In Folge dessen findet bei der Oxydation eines jeden Ketons immer eine Haupt- und ausserdem eine Nebenreaktion statt.

V. Die verhältnissmässige Oxydationsfähigkeit der am Carbonyle lagernden Kohlenstoffe wird durch den Grad ihrer Hydrogenisirung und den Charakter der mit ihnen verbundenen Radikale bedingt.

VI. Von den hydrogenisirten Kohlenstoffen besitzt wohl das Methyl die grösste Stabilität, so dass beim Ersetzen des Wasserstoffs desselben durch Alkyle immer eine, je nach dem ersetzenden Radikale grössere oder geringere Steigerung der Oxydirbarkeit eintritt.

VII. Die grösste Stabilität tritt bei der Ersetzung des Wasserstoffs durch Phenyl ein, sodann durch Methyl, durch ein normales Alkyl, dann durch ein Isoradikal und endlich die geringste beim Ersetzen durch ein sekundäres Radikal.

VIII. Ein disubstituirtes Methyl oxydirt sich leichter, als ein monosubstituirtes, wenn die ersetzenden Radikale gleich sind, wenn aber letztere verschieden, so kann der Einfluss des Charakters derselben so gross sein, dass das monosubstituirte Methyl oxydirbarer wird, als das disubstituirte.

IX. Die Oxydirbarkeit der am Carbonyle befindlichen Kohlenstoffe ist desto geringer, je grösser die mit ihnen verbundenen Radikale sind.

X. Auf die Oxydirbarkeit der am Carbonyle befindlichen Kohlenstoffe übt die Struktur der mit ihnen verbundenen Radikale einen grösseren Einfluss aus, als die Grösse dieser Radikale.

XI. Die nicht hydrogenisirten Kohlenstoffe besitzen allem Anscheine nach nicht die Fähigkeit, sich direkt zu oxydiren.

XII. Aus diesem Grunde entstehen bei der Oxydation von Ketonen, in welchen beide am Carbonyle befindlichen Kohlenstoffe nicht hydrogenisirt sind, entweder Ketonsäuren ohne Zerfall des Ketonmoleküls, oder letzteres zerfällt in der Weise, dass das Carbonyl mit dem einen Radikale eine Säure bildet, während das andere Radikal in mehrere Produkte zerfällt.

XIII. Aus eben demselben Grunde findet auch in den nur ein nichthydrogenisirtes mit dem Carbonyl verbundenes Kohlenstoffatom enthaltenden Ketonen bei der Oxydation die Abspaltung an der Bindestelle des Carbonyls mit dem hydrogenisirten Kohlenstoffe statt.

XIV. Ketone mit ungesättigten Fettradikalen oxydiren sich nicht nur an den Bindestellen des Carbonyls mit den benachbarten Kohlenstoffen, sondern auch an den Stellen der vielfachen Bindungen. In allen seinen Oxydationsversuchen hat Wagner unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen das Chromsäuregemisch benutzt. Der Erforschung des Einflusses verschiedener Reaktionsbedingungen und der

Natur des Oxydationsmittels auf den Oxydationsverlauf der Ketone beabsichtigt Wagner seine weiteren Untersuchungen zuzuwenden.[1])

Jawein.

Ueber das Diallyl von A. Sabanejew *(Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1885 (2) 35). Wenn das bei 59° siedende Diallyl, welches durch Einwirken von Natrium auf Allyljodid erhalten wird, in einer grossen Menge von Aether oder Chloroform gelöst und dann allmählich mit Brom versetzt wird, so erhält man, nach dem Entfernen des Lösungsmittels, eine krystallinische bei 46° schmelzende Masse, die ein Gemisch von zwei verschiedenen Krystallarten darstellt, von grösseren vierseitigen Prismen und von kleineren stern- und warzenförmigen Aggregaten. Eine Trennung dieser Krystalle lässt sich durch Aussuchen und durch fraktionirtes Krystallisiren ausführen. Die Prismen schmelzen bei 64—65°, während der Schmelzpunkt der warzen- und sternförmigen Krystalle bei 54—56° liegt. Der Zusammensetzung nach entsprechen jedoch beide Krystallarten der Formel $C_6H_{10}Br_4$. Auf Grund dieses Resultats und noch anderer Eigenthümlichkeiten des Diallyls zieht Sabanejew den Schluss, dass dasselbe ein Gemisch zweier Isomeren sei: des Diallyls $CH_2CHCH_2 . CH_2CHCH_2$ und des Dipropenyls $CH_3(CH)_4CH_3$.

Jawein.

Ueber die Tetrinsäure von W. Pawlow *(Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1885 (2) 35—37). Bei der trocknen Destillation der Tetrinsäure *(diese Berichte* XVI, 1870) mit Kalk entsteht ein Gemenge mehrerer zwischen 75° und 150° siedender Produkte, von denen die Hauptmengen zwischen 75°—95° und 100°—105° übergehen. Durch Behandeln der rohen Destillationsprodukte mit saurem schwefligsaurem Kalium konnte aus denselben eine bedeutende Menge von Methyläthylketon abgeschieden werden. Aus der Tetrinsäure entsteht also durch Entziehung von CO_2 eine nur vier Kohlenstoffatome enthaltende Verbindung. Ein Gemenge mehrerer chlorhaltiger Produkte wurde durch Behandeln der Tetrinsäure mit Phosphorpentachlorid erhalten. Die Analysen dieser zwischen 169° und 185° siedenden Produkte ergaben einen desto grösseren Chlorgehalt, je höher ihre Siedepunkte lagen. Beim Chloriren eines der Antheile, dessen Zusammensetzung wohl durch die Formel $C_5H_5OCl_3$ ausgedrückt werden kann, wurde ein bei 205—210° siedendes flüssiges und ein krystallinisches Produkt erhalten; letzteres schmolz bei 48.8°—49°, erstarrte bei 38.5° und siedete bei 212—213° (766 mm). Die Analyse und Dampfdichte-Bestimmung

---

[1]) In dem Referate von G. Wagner's Abhandlung über das Verhalten der Aldehyde usw. in diesen Berichten XVII Seite 315 und 316 muss es vom Aethylisobutylcarbinol und Aethylhexylcarbinol heissen, dass beide Alkohole Flüssigkeiten von nicht unangenehmem Geruche sind. (Berichtig. d. Ref.)

führte zur Formel $C_5H_5OCl_5$. In Aether löste sich dasselbe ganz besonders leicht, gut in Alkohol und nur schwierig in Wasser. Mit Eisenchlorid gab es eine violette Färbung. Aus den höher siedenden Antheilen der Chlorprodukte wurde eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_5H_3O_3Cl$ isolirt; das entsprechende Silbersalz führte zur Formel $C_5HAg_2O_3Cl + H_2O$. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Jawein.

Ueber Kyanmethäthin von C. Riess und E. v. Meyer (*Journ. pr. Chem.* **31**, 112—116). Durch Behandlung von 10 Theilen eines Gemisches von 2 Molekülen Kyanäthin und 1 Molekül Kyanmethin mit 1 Theil Natrium, Abdestilliren der nicht angegriffenen Nitrile, Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol wurde ein Gemenge erhalten, das sich durch fraktionirte Krystallisation aus Benzol trennen liess. Die erste Krystallisation war fast reines Kyanäthin, die zweite und dritte enthielt auch noch Kyanäthin, die vierte war reines Kyanmethäthin, $C_8H_{13}N_3$. Glänzende, gut ausgebildete, rhombische Blättchen, die bei 165.5° schmelzen, aber schon weit unter 100° sublimiren, leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol und in Aether, in 37 Th. Wasser von 20°, und zwar mit alkalischer Reaktion. Das Goldsalz krystallisirt in gelben, rectangulären Blättchen, in heissem Wasser leicht löslich; das Platinsalz in leicht löslichen Nadelaggregaten. Die Verbindung von 2 Molekülen Kyanmethäthin und 1 Molekül Silbernitrat fällt aus der salpetersauren Lösung beim Neutralisiren mit Ammon zunächst flockig, wird aber bald krystallinisch und lässt sich aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Monobromkyanmethäthin, $C_8H_{12}BrN_3$, fällt aus heissem Wasser, Alkohol, Aether oder Benzol in rhombischen, bei 155° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen, es hat den eigenthümlichen Geruch der entsprechenden Derivate des Kyanmethins und Kyanäthins (*diese Berichte* XVI, 83 und 791). Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° geht Kyanmethäthin in eine noch näher zu untersuchende Oxybase über.

Schotten.

Ueber einige Derivate des Brenzweinsäure- und Citraconsäure-Imids von Mendini. (*Atti d. Acc. d. Linc. Rdct.* 19—22). Man erhält Monobromcitraconimid, wenn Brenzweinsäureimid (2 g) mit Brom (5 g) im geschlossenen Rohr 6—8 Stunden auf 140—150° erhitzt wird, nach der Gleichung:

$$C_3H_6{<}^{CO}_{CO}{>}NH + 2\,Br_2 = 3\,HBr + C_3H_3Br{<}^{CO}_{CO}{>}NH$$

Die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser und aus Alkohol und durch Sublimation gereinigte Substanz schmilzt bei 179—182°. Ein Bibromcitraconimid erhält man unter denselben Bedingungen bei Anwendung von 8.5 g Brom auf 2 g Imid. Schmp. 142—144°. Die-

selben Verbindungen werden durch directes Bromiren des Citraconimids erhalten.

Demstedt.

Producte der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Succinylverbindungen und Weinsäure von Ernst Kauder (*Journ. f. pr. Chem.* **31**, 1—36). Wird der über 130° siedende Antheil des Reaktionsproduktes von 1 Molekül Bernsteinsäure und 2 Molekülen Chlorphosphor mit dem anderthalbfachen Gewichte Chlorphosphor im Rohr auf 230° erhitzt und das über 125° siedende des Produktes in Wasser gegossen, so scheidet sich ein Oel ab, welches mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, in einer Kältemischung zu strahligen Blättern erstarrt und zwischen 194 und 214° unzersetzt siedet. Dieses Oel ist ein Gemisch von zwei isomeren Dichlormaleïntetrachloriden. Durch Absaugen der Krystalle und Umkrystallisiren aus 90 pCt. Alkohol wird das starre β-Dichlormaleïntetrachlorid in kampherartig riechenden, bei 41° schmelzenden, bei 290° siedenden, in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht löslichen Blättern erhalten. Wird mehr Chlorphosphor, als oben angegeben, verwendet oder die Temperatur auf 270° gesteigert, so entsteht das starre Chlorid in grösserer Menge; daneben entsteht dann das bei 183° schmelzende Hexachloräthan. Die beiden isomeren Dichlormaleïntetrachloride gehen beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure unter Abspaltung von Salzsäure in das bei 119.5° schmelzende Dichlormaleïnsäureanhydrid (*diese Berichte* XVI, 2506) über, welches sich in Wasser leicht zu Dichlormaleïnsäure löst. Die letztere geht durch Sublimation, beim Stehen über Schwefelsäure oder durch anhaltendes Kochen mit Petroleumäther wieder in das Anhydrid über. In Petroleumäther löst sich nur das Anhydrid, nicht die Säure. Die durch Verdunsten der wässerigen Säurelösung gewonnenen Säurekrystalle sind hygroskopisch, das Anhydrid nicht. Ammoniak fällt aus der mit Silbernitrat versetzten Lösung der Säure Dichlormaleïnsaures Silber in glänzenden Nädelchen, die trocken beim Erhitzen mit heftigem Knall explodiren. Der durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung des Anhydrids dargestellte Dimethylester siedet bei 225°. (Vergl. Ciamician und Silber, *diese Berichte* XVI, 2396.) Durch Erhitzen mit Wasser oder wässeriger Natronlauge entsteht aus α-Dichlormaleïntetrachlorid nur langsam Dichlormaleïnsäure, aus dem β-Chlorid gar keine; leicht aber und unter lebhafter Erwärmung verwandelt alkoholische Lauge die Chloride in die Säure. Von Reduktionsprodukten der Chloride oder der Säure liess sich nur Bernsteinsäure nachweisen. Von Ammoniak wird das flüssige α-Chlorid schon in der Kälte heftig unter Abscheidung kohliger Massen angegriffen, das starre β-Chlorid wird erst von alkoholischem Ammoniak bei etwa 140° erheblich angegriffen und dann auch, wie jenes, gleich vollständig zersetzt. Aethylamin wirkt wie Ammoniak.

Anilin verwandelt in alkoholischer Lösung das flüssige Chlorid in einen krystallisirten, bei 196° schmelzenden Körper von nicht ermittelter Constitution (Kohlenstoff 56.6—58.2 pCt., Wasserstoff 3.5 pCt., Chlor 23—23.2 pCt., Stickstoff 8.5 pCt.) Das starre Chlorid wird auch von siedendem Anilin nicht angegriffen. Nach diesem Verhalten nimmt der Verfasser für das starre die Formel $C_2Cl_2 . (CCl_2)_2 . O$ an, für das flüssige $C_2Cl_2 . CCl_2 . CO . Cl_2$.

Phenylsuccinimid wird beim Digeriren mit Chlorphosphor und Phosphoroxychlorid in das aus Alkohol in glänzenden, bei 201° schmelzenden Blättchen krystallisirende Dichlormaleïnphenylimid verwandelt. — Lässt man Methylalkohol auf das Produkt der Einwirkung von Chlor auf Succinylchlorid wirken und kocht schliesslich mit einem Ueberschuss von Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten Fumarsäuredimethylester in grossen Krystallen ab. Aus den Mutterlaugen wird durch Wasser ein gegen 225° siedendes Oel abgeschieden, wahrscheinlich Monochlorfumarsäureester mit wenig Dichlormaleïnsäureester. — Die durch Erhitzen von Weinsäure mit Chlorphosphor von Perkin und Duppa (*Ann. Chem.* **115**, 108 und **129**, 373) erhaltene Säure Schmp. 191° hält der Verfasser für Monochlorfumarsäure, die isomere von Carius aus Benzol und chloriger Säure dargestellte (*Ann. Chem.* **142**, 139 und **155**, 217) für Chlormaleïnsäure, Schmp. 171°, da die letztere bei der Sublimation ein Anhydrid liefert, während jene mit Wasser sublimirt. Von weiteren Unterschieden dieser beiden Säuren wird hervorgehoben, dass das saure Kalisalz der Carius-schen Säure mit 1 Molekül Wasser krystallisirt, dasjenige der Perkin-schen ohne Wasser; das Barytsalz der Carius'schen mit 5 Molekülen Wasser, in Wasser schwer löslich; das isomere mit 3 Molekülen, in Wasser leicht löslich. Der aus der Perkin'schen Säure dargestellte Methylester ist identisch mit dem oben erwähnten, vom Succinylchlorid herstammenden. Aus der wässrigen Lösung der mittelst Chlors aus Succinylchlorid dargestellten Chloride liess sich durch Aether auch die Monochlorfumarsäure von Perkin extrahiren. Sie wurde durch ihre grössere Löslichkeit in Alkohol mit Benzol von der gleichzeitig entstandenen Fumarsäure und Dichlormaleïnsäure getrennt.

Schotten.

Notizen über drei neue Chinesische fette Oele von Robert H. Davies (*Pharmac. Journ.* III, 634—636). Die drei Oele sind: 1. das Theeöl (von Camellia oleifera) 2. das Kohlöl (von Brassica sp.) 3. das Holzöl (von Elaeococcus cordata). Die Untersuchung betrifft das specifische Gewicht, die Erstarrung durch Abkühlen, das Verhalten gegen Schwefelsäure und Salpetersäure, die Menge der freien Fettsäure im Oel und ihre Eigenschaften nach der Verseifung des Oels. Theeöl und Kohlöl nähern sich in ihrem Charakter dem Olivenöl,

während das Holzöl zu den trocknenden Oelen gehört und wegen seines hohen specifischen Gewichtes mit dem Crotonöl verglichen wird.

Mylius.

Zur Untersuchung des kaukasischen Erdöls von W. Markownikow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884. (2) 294—297). Das Oktonaphten. Dieser schon früher (*diese Berichte* XVI, 1877) aus dem Erdöl von Balachany erhaltene Kohlenwasserstoff, wurde nun auch aus dem Erdöl von Bibi-Eibat gewonnen. Sein Siedepunkt beträgt 119°, das spec. Gewicht bei $\frac{0^0}{0^0} = 0.7649$, bei $\frac{18^0}{0^0} = 0.7503$, die Zusammensetzung Kohlenstoff 85.3 pCt., Wasserstoff 14.7 pCt. Beim Chloriren desselben nach der Methode von Schorlemmer wurden mehrere isomere Chloride erhalten, von denen das bei 174—176° siedende durch Erwärmen mit trocknem Calciumjodid bei 60° in das Jodid übergeführt wurde, welches beim Behandeln mit essigsaurem Silber den bei 196—200° übergehenden Ester des Oktonaphtenalkohols gab. Das auf gleiche Weise aus dem Chloride 169—172° dargestellte Jodid ging beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd grösstentheils in das Oktonaphtylen C_8H_{14} über, das bei 118—121° siedete und mit Brom ein flüssiges Bromid $C_8H_{14}Br_2$ gab. Vollkommen reines Oktonaphten C_8H_{10} bildete sich, als das erwähnte Chlorid (174—176° Sdp.) zur Ueberführung in das Jodid bis auf 100° erwärmt wurde. Auf dieses Naphten übte das Brom in der Kälte keine Einwirkung aus.

Das Isooktonaphten und dessen Derivate von M. Putochin. Aus den bei der Isolirung des Oktonaphtens und des Nononaphtens zurückbleibenden Zwischenprodukten wurde nach wiederholtem Fraktioniren über Natrium und Behandeln mit Nordhäuser Schwefelsäure bei 40° ein bei 122—124° übergehender Kohlenwasserstoff, das Isooktonaphten erhalten, dessen Analyse und Dampfdichte gleichfalls zur Formel C_8H_{16} führten. Die Hauptmenge ging bei 122.5° über; das specifische Gewicht betrug bei $\frac{0^0}{0^0} = 0.7768$ und 0.7765, bei $\frac{17.5^0}{0^0} = 0.7637$. Beim Chloriren desselben wurden, ebenso wie aus dem Oktonaphten, mehrere isomere Chloride erhalten, die aber höher siedeten, als die entsprechenden Chloride des Oktonaphtens. Durch Behandeln der Chloride mit alkoholischer Kalilösung wurde das sich leicht mit Brom vereinigende Isooktonaphtylen erhalten, das bei 128—129°, also gleichfalls höher, als das Oktonaphtylen, siedete.

Jawein.

Ueber das Nononaphten von M. Konowalow. Dieser Kohlenwasserstoff C_9H_{18} ist sowohl aus dem Kerosin des Erdöls von Balachany, als auch aus dem des Beibatzky'schen Erdöls ausgeschieden worden. Seine Siedetemperatur liegt bei 135—136°; das specifische Gewicht ist 0.7808 bei 0° und 0.7652 bei 20°. Brom wirkt auf ihn sehr energisch ein, aber nur unter Bildung von Substitutionsprodukten.

Durch die Probe von Gustavson (*diese Berichte* XVI, 2295) konnte in dem Nononaphtene immer die Gegenwart aromatischer Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden, doch betrug die Menge der letztern noch keine 0.5 pCt. Durch Fraktioniren der aus dem Nononaphtene erhaltenen Chloride werden zwei derselben von der Zusammensetzung $C_9H_{17}Cl$ isolirt, von denen das eine bei 185—188° und das andere bei 182—184° siedete. Das letztere gab beim Erwärmen im Rohre mit essigsaurem Silber einen bei 200—203° siedenden Ester von angenehmen Fruchtgeruche. Aus dem Chloride 185—188° wurde durch Erwärmen mit Bleioxydhydrat ein bei der Oxydation ein Keton gebender Alkohol und beim Behandeln mit Calciumjodid im Rohre ein Jodid, $C_9H_{17}J$ erhalten, das bei 24 mm Druck bei 100—110° überdestillirte und das mittelst Silberoxyd in einen Alkohol überging. Bei allen Operationen mit den Chloriden $C_9H_{17}Cl$ wurde als Nebenprodukt unter Abspaltung von Chlorwasserstoff ein bei 135—137° siedendes Nononaphtylen C_9H_{16} vom spec. Gewichte 0.8068 bei 0° erhalten. Bei der Oxydation dieses Nononaphtylens mit dem Chromsäuregemisch wurde unter den Oxydationsprodukten: Aethylmethylketon und eine Reihe C_2, C_3 und C_4 enthaltender Säuren erhalten. Durch Erwärmen mit Jodwasserstoff im zugeschmolzenen Rohre zuerst bis auf 150—200° und dann auf 250° lässt sich das Nononaphtylen wieder in das Nononaphten zurückverwandeln. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Jawein.

Zur Untersuchung des kaukasischen Erdöls von P. Milkowsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885, (2) 37—38). Verfasser untersuchte nur den zwischen 85° und 105° siedenden Antheil eines aus Bibi-Eibat und Balachany erhaltenen Erdöls. Dieser Antheil wurde gereinigt und wie gewöhnlich, unter Benutzung eines Le Bel'schen Dephlegmators, über Natrium wiederholt fractionirt, wobei zuerst in den Grenzen von 5, dann von 2 und zuletzt von 1 Grade aufgefangen wurde. Als beendigt wurde das Fractioniren erst dann angesehen, wenn der entsprechende Antheil bei einer Temperatur zu sieden begann, die weniger, als um einen halben Grad von dem Siedeanfange der vorhergehenden Destillation differirte. Jeder in den Grenzen eines Grades siedende Antheil war auf diese Weise wenigstens 30 Mal überdestillirt worden. Bestimmungen des specifischen Gewichts und der Dampfdichte der 4 Hauptantheile ergaben:

	90—91°	93—94°	96—97°	100—101°
Spec. Gew. b. $\frac{0°}{0°}$	0.7476	0.7524	0.7650	0.7778
» » » $\frac{17.5°}{0°}$	0.7320	0.7390	0.7515	0.7624
Dampfdichte . .	3.65	3.55	3.57	3.57.

Der bei 100—101° siedende Antheil erwies sich als ziemlich reines Heptanaphten C_7H_{14}. Beim Durchleiten von Chlor durch diesen Kohlenwasserstoff fand aber bei Zimmertemperatur im zerstreuten Lichte eine recht stürmische Reaktion statt, indem viel Chlorwasserstoff entwich. Hierbei wurden 72.8 pCt. leichter Chloride und 72.2 pCt. Chloride, die schwerer als Wasser waren, erhalten. Bedeutend mehr, nämlich 58 pCt. schwerer Chloride und nur 42 pCt. leichter wurden dagegen in dem Falle erhalten, als das Chloriren noch durch Erwärmen unterstützt worden war. Brom wirkt auf das Heptanaphten sehr energisch unter Ausscheidung von Bromwasserstoff ein. Die entstehenden Bromüre konnten aber nicht unzersetzt destillirt werden. Jod löst sich in dem Heptanaphten ohne irgend wie auf dasselbe einzuwirken. Die Untersuchung wird fortgesetzt. Jawein.

Untersuchungen über Milchzucker und Galaktose von W. H. Kent und B. Tollens (*Ann.* **227**, 221—232, Vorläufige Mittheilung in *diesen Ber.* XVII, 668). Verfasser empfehlen zur Schleimsäuredarstellung 100 g grobpulverigen Milchzucker mit 1200 cc Salpetersäure von 1.15 spec. Gewicht in einer Porzellanschaale auf dem Wasserbad zu erhitzen, bis das Volumen auf 150—200 cc verringert ist oder die Masse dicklich wird; nach dem Erkalten werden 200 cc Wasser zugesetzt, nach einigen Tagen die Schleimsäure abfiltrirt und mit 500 cc Wasser ausgewaschen (Ausbeute ca. 40 g). — Milchzucker wird durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure in Galaktose und Dextrose gespalten: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6$ (Galaktose) $+ C_6H_{12}O_6$ (Dextrose). — Aus Galaktose lassen sich nach der oben für Milchzucker gegebenen Vorschrift 77.4 pCt. Schleimsäure erhalten. — Galaktose (10 g) giebt mit Salzsäure (20 cc vom spec. Gew. 1.12) beim 5stündigen Erhitzen auf 100° Lävulin- und Ameisensäure. — Schleimsäure (3 g) zerfällt durch 8stündiges Erhitzen auf 175—180° mit Wasser (10 g) wahrscheinlich in Dehydroschleimsäure, Brenzschleimsäure und andere Substanzen. Gabriel.

Ueber ein Hydrat des Chloroforms von G. Chancel und F. Parmentier (*Compt. rend.* **100**, 27—30). Wenn man ein Gemisch von Chloroform und Wasser bei 0° häufig durchschüttelt, so erhält man unter Umständen ein Hydrat $CHCl_3 + 18H_2O$ in farblosen Blättchen, welches unter Zerfall bei 1.6° schmilzt und dessen Bildungswärme pro Molekül 22.9 Cal. beträgt. Gabriel.

Ueber den sogenannten Pluszucker von Edmund O. von Lippmann (*Zeitschr. f. deut. Zuckerind.* 1885). Verfasser hat in alter Melasse eines Entzuckerungsverfahrens zugespitzte Krystalle einer Zuckerart — des Pluszuckers — aufgefunden, welche identisch ist mit der von Tollens untersuchten Substanz (vergl. *diese Be-*

richte XVIII, 26). Er trennte die Krystalle von der Melasse durch absoluten Alkohol, da dieselben in verdünntem Weingeist und Wasser ausserordentlich leicht löslich sind. Die aschenfreie Verbindung gab Zahlen, welche für die bereits von Tollens angegebene Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ sprechen. Eine 10procentige Lösung zeigt bei 19° ein Drehungsvermögen: $\alpha D \pm 105$. Der Körper ist in absolutem Alkohol und Aether unlöslich, durch Bleiessig ist er weder in wässeriger noch alkoholischer Lösung fällbar, eine ammoniakalische Bleiessiglösung bewirkt jedoch eine weisse Fällung, selbst ziemlich concentrirte Lösungen der Alkalien und Erdalkalien bewirken keine Zersetzung; nach dem Erhitzen mit Säuren wird Fehling'sche Lösung reducirt, gegen welche der Pluszucker selbst indifferent ist. Die Anwesenheit dieser Zuckerart bedingt das Auftreten der spitzen Krystalle bei dem aus der Melasse dargestellten Rohzucker und dessen hohe Rotation: Die aus der Lösung von 1 Theil Pluszucker und 1 Theil reiner Raffinade erhaltenen Krystalle zeigen den säulenförmigen Typus, der noch deutlich erkennbar ist, wenn auf 1 Theil Pluszucker 12 Theile Raffinade genommen werden. Ruhemann.

Ueber das Drehungsvermögen der Auflösung von Cellulose in Schweitzerscher Flüssigkeit von Alb. Levallois (*Compt. rend.* 100, 456—458; vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 64). Verfasser kann kein Rotationsvermögen der Cuprammoniumlösung wahrnehmen und bestreitet daher Béchamp's (*diese Berichte* XVIII, Ref. 141) Schlussfolgerungen. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf die sekundären Monamine von A. Piutti (*Ann.* 227, 181—206). Ueber diese Abhandlung wurde bereits (*diese Berichte* XVII, Ref. 136) berichtet. Nachzutragen ist, dass o-Tolylphtalimid als eine in Warzen krystallisirende, bei 170° schmelzende Substanz aus *o*-Toluidin gewonnen wird. Gabriel.

Zur Kenntniss des cyansauren Phenyls, vorl. Mittheilung von Fr. Gumper (*Journ. f. pr. Chem.* 31, 119—121). Isopropylalkohol vereinigt sich mit Phenylcyanat unter Erwärmung zu dem entsprechenden, in Nadeln krystallisirenden Urethan, Schmp. 90. Phenol liefert den bei 125° schmelzenden Phenylcarbaminsäurephenyläther. o-Nitrophenol erleidet eine noch nicht näher studirte Veränderung, Pikrinsäure wird nicht verändert. Die in Nadeln krystallisirende Verbindung von Phenylcyanat und Isatin zerfällt bei 180° wieder in ihre Componenten. Aus ihrer Lösung in Alkali wird durch Säuren ein neuer Körper gefällt. Durch Destillation des Reaktionsproduktes von Phenylcyanat und Chlorphosphor (das von Sell zuerst dargestellte Isocyanphenylchlorid war nicht enstanden) mit Zinkstaub wurde Methyl-

anilin erhalten. Beim Erhitzen des Cyanats mit Essigsäureanhydrid entstand kein Di-, sondern nur Monoacetanilid. Mit der Untersuchung der Einwirkung der Anthranilsäure, des Benzaldehyds, Benzoylchlorids, des Chlors und des Broms auf Phenylcyanat ist der Verfasser noch beschäftigt. Schotten.

Ueber *p*-Methylisatosäure und ihre Derivate, vorl. Mittheilung von W. Panaotowić (*Journ. f. pr. Chem.* 81, 122—124). Das nach Paul J. Meyer (*diese Berichte* XVI, 2261) dargestellte *p*-Methylisatin liefert, in Gegenwart von Eisessig mit Chromsäure oxydirt, die *p*-Methylisatosäure. Dieselbe löst sich wenig in kaltem und heissem Wasser, leichter in heissem Alkohol und fällt daraus beim Erkalten in kleinen rhombischen Tafeln; in Aceton ist sie noch leichter löslich. Bei 245° zersetzt sie sich. Von kochender verdünnter Salzsäure wird sie nicht verändert. Concentrirte Salzsäure spaltet sie in Kohlensäure und vermuthlich Amidotoluylsäure, deren salzsaures Salz in kleinen röthlichen Krystallen vom Schmelzpunkt 207° erscheint. Wässriges Ammoniak verwandelt sie unter Kohlensäureabspaltung in einen neuen Körper, Anilin liefert ein ebenfalls krystallinisches Produkt, Salpetersäure eine Nitroverbindung. Die Oxydation der Methylgruppe gelang bis jetzt noch nicht. Schotten.

Ueber einige Derivate des Orthoamidobenzamids von A. Weddige (*Journ. f. pr. Chem.* 81, 124—126). Die beim Zusammenbringen mit Acetanhydrid unter starker Erwärmung entstehende Acetylverbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in starken farblosen Nadeln, die bei 170° schmelzen und dabei in Wasser und Anhydroacetyl-*o*-amidobenzamid, $C_9H_8N_2O$, zerfallen. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, Schmp. 228°; in heissem Wasser ist es leicht löslich, wenig in Aether. Das Chlorhydrat krystallisirt in langen gelben Nadeln mit grünem Reflex, das Natronsalz in kleinen Nadeln. Formylamidobenzamid zerfällt bei 123° in Wasser und das bei 210° schmelzende Anhydroformylamidobenzamid. Die Untersuchung soll auch auf *o*-Amidophenylessigsäure und *o*-Amidozimmtsäure ausgedehnt werden. Schotten.

Ueber Sylvinsäure von L. Valente (*Atti d. Acc. d. Linc. Rot.* I 13—15). Wird pulverisirtes Colophonium mit starkem Alkohol ausgezogen, die erhaltene Lösung nach dem Filtriren mit Wasser bis zu beginnender Trübung versetzt, die Trübung mit wenig Alkohol wieder aufgelöst, so scheidet sich nach einigen Tagen eine noch mit viel Harz verunreinigte krystallinische Masse ab, welche durch mehrmaliges Wiederholen der beschriebenen Procedur in schönen Prismen erhalten werden kann. Der Schmelzpunkt ist jedoch nicht constant und schwankt um 160°. Die Analysen nähern sich meist der Formel

$C_{44}H_{64}O_5$, welche Maly (*Ann.* 1871, 115) für diejenige der Sylvinsäure annimmt; theils stimmen sie aber annähernd für die Formel $C_{20}H_{30}O_2$. Die Substanz kann jedoch weiter gereinigt werden und zwar durch Behandeln mit sehr verdünntem Natriumcarbonat während einiger Stunden auf dem Wasserbade, Filtriren und Ausfällen durch verdünnte Schwefelsäure. Der erhaltene Niederschlag wird wie oben angegeben aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene Substanz ist wenig löslich in Wasser, aber löslich in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Nach dem Trocknen im Vacuum schmilzt sie constant zwischen 146—148°. Die Analysen führten zur Formel $C_{20}H_{30}O_2$. Die Sylvinsäure dreht die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts und zwar ist ihr specifisches Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung $[\alpha]D \pm 37.87$. Verfasser kommt zu dem Schluss, dass die Säure Maly's $C_{44}H_{64}O_5$ nicht existire und dass auch Liebermann (vergl. *diese Berichte* XVII, 1884) ein Gemisch unter Händen gehabt habe. Verfasser hat auch auf die Sylvinsäure Jodwasserstoff und rothen Phosphor bei 250° einwirken lassen und eine bewegliche gelbliche Flüssigkeit von sehr hohem Siedepunkt erhalten und hofft, sich durch diese Mittheilung das Recht auf Fortsetzung der Arbeit zu wahren. Dennstedt.

Ueber ein Homologes des Chinolins, vorl. Mittheilung von C. Beyer (*Journ. f. pr. Chem.* 31, 47—48). Durch Erhitzen von Anilin mit Aceton, Nitrobenzol und Salzsäure im Rohr wurde eine ölige, mit Wasserdämpfen flüchtige, chinolinartig siedende Base $C_{11}H_{11}N$ erhalten. Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind leicht löslich. Das Platinsalz bildet fleischfarbige, wasserfreie Nadeln, die bei 227° schmelzen. Das Pikrat krystallisirt aus Aceton in gelben, glänzenden, bei 170° schmelzenden Blättchen; das Chromat aus Wasser in gelbrothen Nadeln, leichter löslich als die Chromate anderer Chinolinderivate. Schotten

Ueber Dicinchonin von O. Hesse (*Ann.* 227, 153—161). Das bereits früher (*diese Berichte* X, 2156) erwähnte Alkaloïd findet sich hauptsächlich in der Rinde von Cinchona rosulenta und Cinchona succirubra. Zur Darstellung desselben eignet sich erstere Rinde am besten, welche ausser Cinchonidin, Homocinchonidin, Cinchonin, Spuren von Chinamin und Conchinamin ca. 0.2—0.3 pCt. Dicinchonin enthält; von diesen Alkaloïden werden die beiden ersten aus der neutralen, schwefelsauren Lösung durch Seignettesalz beseitigt, dann die Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit kleinen Mengen Aether ausgeschüttelt, wobei Cinchonin in der Hauptsache zur Ausscheidung gelangt, darnach die Alkaloïde aus der ätherischen Lösung an verdünnte Essigsäure übergeführt und nach Neutralisiren der letzteren Lösung mit Rhodankaliumlösung fraktionirt gefällt. Man erhielt eine Fällung von Dicinchonin-

rhodanat und zwar in der ersten und dritten Fraktion mit den begleitenden Basen verunreinigt. Das Rhodanat wird mit Natronlauge vermischt, mit Aether extrahirt, das Extract mit Wasser gewaschen, verdunstet, der Rückstand in etwas Alkohol gelöst und mit Salzsäure gesättigt; beim Verdunsten dieser Lösung krystallisirt salzsaures Dicinchonin aus. Aus Chinoïdin (ungeschmolzenem), sowie aus Cinchona succirubra gelingt die Darstellung schwieriger. Die freie Base hat die Formel $C_{38}H_{44}N_4O_2$, löst sich leicht in Aether, Aceton, Alkohol, Chloroform und Benzol, weniger in Wasser und Petroleumbenzin, nicht in Natronlauge; ihre alkoholische Lösung reagirt basisch, schmeckt bitter, und hat das Drehungsvermögen $(\alpha)_D \pm 65.6^0$. Das salzsaure Salz $C_{38}H_{44}N_4O_2 . 2HCl$ tritt in vierseitigen, fast würfelförmigen, leicht löslichen Prismen auf. Das Chloroplatinat $C_{38}H_{44}N_4O_2 . 2PtCl_6H_2 + 4H_2O$ bildet orangegelbe Flocken, das Jodhydrat derbe, leicht in Wasser, nicht in gesättigter Kochsalz- oder Jodkaliumlösung lösliche Krystalle, das Rhodanat ist amorph, das neutrale Oxalat wird in derben, leicht löslichen Prismen nur erhalten, wenn man zur ätherischen Lösung der Base nach und nach ätherische Oxalsäurelösung bringt. Durch 6stündiges Erhitzen auf 140—160° mit concentrirter Salzsäure geht die Base in Diapocinchonin über; vermuthlich dasselbe Alkaloïd entsteht beim Erhitzen mit Schwefelsäure.

Gabriel.

Ueber das Verhalten des Lupinidins zu Aethyljodid von Georg Baumert (*Ann.* 227, 207—220). Verfasser hat Siewert's Versuche (*Landw. Vers.-Stat.* 12, 306) über das Verhalten des »flüssigen Basengemisches« aus Lupinus albus (d. h. Baumert's Lupinidin, *diese Berichte* XVII, Ref. 533) wiederholt und folgendes beobachtet. Wird Lupinidin mit überschüssigem Jodäthyl eine oder mehrere Stunden in kochendes Wasser gestellt, so bleibt stets ein Theil beider Componenten unverbunden; das davon befreite feste Reaktionsprodukt besteht aus einem mit Alkali zerlegbaren und einem mit Alkali nicht zerlegbaren Antheil. Ersterer ist vielleicht ein unreines basisch-jodwasserstoffsaures Lupinidin $(C_8H_{15}N)_2HJ$; letzterer, welcher aus den Mutterlaugen des ersteren in glänzenden Blättchen erhalten wird, ist kein Lupinidinabkömmling sondern das Aethyljodidderivat des Lupinins, $C_{21}H_{40}N_2O_2 . (C_2H_5J)_2$.

Gabriel.

Krystallisirtes Arbutin und Arbutose von J. Dalmon (*Pharmac. Journ.* 8, 659). Der Verfasser giebt eine Vorschrift zur Darstellung von Arbutin aus Bärentraubenblättern. Als Rohprodukt erhält er ein Präparat, welches gegen 55 pCt. Arbutin, 35 pCt. Glucose und 10 pCt. Wasser enthält. Er giebt ihm den Namen Arbutose und empfiehlt es zu pharmaceutischem Gebrauch.

Myllus.

Krystallographie des Monobromstrychnins von H. A. Miers (*Chem. Soc.* 1885, I, 144—145). Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, spröde mit muschligem Bruch, ohne sichtbare Spaltbarkeit. Sie gehören dem rhombischen System an; a : b : c = 1, 45907 : 1 : 1,19457. Meist sind es längsgestreifte rectanguläre Tafeln mit abgestumpften Kanten, deren Winkel an den langen Seiten 50° 41.5′ und 67° 46′, an der kurzen Seite 55° 34.5′ betragen. Selten sind die Ecken abgestumpft. Schotten.

Die Alkaloïde von Nux vomica. III. Ueber Strychnin von W. A. Shenstone (*Chem. Soc.* 1885, I, 139—142). Nach Zusatz von zwei Aequivalenten Brom zu einer wässrigen Lösung von salzsaurem Strychnin liess sich durch Alkali eine krystallisirte Base fällen, von welcher bei fraktionirtem Umkrystallisiren zwei aufeinander folgende Fraktionen so viel Brom enthielten, als die Formel des Monobromstrychnins, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$, verlangt. Die Base löst sich ziemlich leicht in Alkohol und in Chloroform. Das Platinsalz ist unbeständig; des salzsäure Salz ist beim Verdunsten einer Lösung anfangs gelatinös und geht dann in Nadeln über. Methyljodid fällt aus der alkoholischen Lösung ein krystallisirtes Jodid, von dem aber keine Analysen mitgetheilt sind. Vier Aequivalente Brom fällen aus einer Strychninlösung Monobromstrychnindibromid als gelbes Pulver, das an der Luft allmählich Brom abgiebt. — Wird Bromstrychnin oder Strychnin mit rauchender Salpetersäure erhitzt, ein nach Zusatz von Wasser ausfallendes Harz abfiltrirt, das Filtrat mit Pottasche neutralisirt und eingedampft, so krystallisirt pikrinsaures Kali aus. Die Menge der Pikrinsäure beträgt über 10 pCt. des angewendeten Strychnins.

Schotten.

Physiologische Chemie.

Die Wirkung und die Verwandlungen einiger Stoffe im Organismus in Beziehung zur Pathogenese der Acetonämie und des Diabetes von Peter Albertoni (*Arch. f. experiment. Pathol.* 18, 218—241). Reines Aceton (15—20 ccm) bewirkt beim Menschen vom Magen aus höchstens eine leichte und vorübergehende Betäubung; schon Dosen von 6 g lassen sich im Harn und in der Exspirationsluft nachweisen. Beim Hunde rufen 4 g pro Kilo Körpergewicht einen rauschartigen Zustand hervor (nicht beim Kaninchen); 8 g

wirken beim Hunde tödlich; Aceton ist also weniger giftig als Aethylalkohol, von dem 6—8 g pro kg letal sind. Aus Zucker oder Dextrin bilden Kaninchen kein Aceton, ebenso wenig aus gesättigten primären Alkoholen. Isopropylalkohol verwandelt sich zum Theil in Aceton, zum Theil wird er unverändert ausgeschieden. In dem durch Erhitzen mit etwas Salzsäure[1]) erhaltenen Destillat wurde die Trennung beider nach Schmiedeberg vorgenommen, indem das Aceton mit saurem Natriumsulfit und Weingeist gefällt, der Niederschlag mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde — letztere Operation wurde zweimal wiederholt; — nach Zersetzung des Niederschlages mit Natriumcarbonat wurde von neuem destillirt und im Destillat das Aceton durch Lieben's Jodoformreaktion nachgewiesen. In anderen Fällen wurde zum Nachweis des Acetons im Harn Legal's Reaktion angewendet (*diese Berichte* XVII, 503), welche ausser dem Aceton nur wenigen Stoffen zukommt (Aldehyd, Acetessigsäure).

Herter.

Weitere Beobachtungen über Acetonurie von Rudolf von Jaksch (*Zeitschr. f. klin. Med.* 8, H. 1 u. 2). **Nachtrag zu »Weitere Bemerkungen über Acetonurie«** (l. c.). In weiterer Ausführung der in *Arch. f. klin. Med.* 34, 455 gegebenen Darlegung vertheidigt Verfasser seine Angaben betreffend den Acetongehalt des Harns (*diese Berichte* XV, 2628) gegen die Kritik von Penzoldt (*Arch. f. klin. Med.* 34, 127) und Le Nobel (*diese Berichte* XVII, Ref. 503).

---

[1]) Schwefelsäure, welche Frerichs (*Zeitschr. f. klin. Med.* 6, 1) anwandte, zerstört nach Verfasser das Aceton; durch dieses Verhalten würde sich erklären, dass Frerichs den Uebergang in den Harn nicht constatiren konnte. Acetessigäther und Acetessigsäure bewirken, wie Verfasser fand, Albuminurie, rufen indessen keine bemerkenswerthen nervösen Erscheinungen hervor, wenn sie in den Magen eingeführt werden. Das Destillat des nach Einführung von Acetessigäther entleerten Harns gab Rothfärbung mit Eisenchlorid und Jodoformreaktion. Nach Verfasser kann der Aether im Organismus nur zum kleinen Theil zerstört werden. Eingeführte Acetessigsäure findet sich bei normalen Hunden nicht im Harn wieder, wohl aber bei Kaninchen; auch bei Hunden findet sie sich wieder, wenn durch Beigabe von Natriumbicarbonat die Säure ihres Harns abgestumpft wird; stark saurer Harn zerstört die in denselben übergegangene Säure. β-Oxybuttersäure lieferte im Organismus keine Acetessigsäure (vergl. Minkowsky, *diese Berichte* XVII, Ref. 334). Oxyisobuttersäure tödtet zu 6 g dargereicht Kaninchen binnen mehrerer Stunden. Crotonsäure (vgl. Stadelmann, *diese Berichte* XVII, Ref. 180, Minkowsky l. c.) hat keine specifische Giftwirkung, Crotonaldehyd dagegen ruft in kleineren Dosen (4 Tropfen für ein Kaninchen von 1 kg) einen komatösen Zustand hervor, in grösseren Dosen schnellen Tod.

Zunächst prüfte er an reinen Acetonlösungen die verschiedenen bekannten Proben auf ihre Empfindlichkeit: 1) die von Penzoldt, beruhend auf den Beobachtungen von Baeyer und Drewsen (*diese Berichte* XV, 2856). Zu wässriger Lösung von Orthonitrobenzaldehyd wird die zu untersuchende Flüssigkeit, dann Natronlauge bis zu deutlich alkalischer Reaktion gesetzt. Bei Gegenwart von Aceton tritt Gelb- und Grünfärbung und binnen ca. 10 Minuten Abscheidung von Indigo ein; Spuren von Indigo können durch Chloroform ausgeschüttelt werden. 2) Die von Legal (*diese Berichte* XVII, 503). 3) Die von Le Nobel (ebendaselbst XVII, 504). Violettfärbung mit Nitroprussidnatrium und Ammoniak oder Ammoniumcarbonat; Zusatz von einem Tropfen Essigsäure (die Reaktion muss alkalisch bleiben) beschleunigt den Eintritt der Färbung, welche 6—8 Stunden anhält. 4) Die von Reynolds, welche auf der Lösung von Quecksilberoxyd beruht, von Gunning ausgearbeitet (siehe Le Nobel, *diese Berichte* XVII, 503). 5) Die von Lieben. 6) Die Modifikation der letzteren von Gunning (ebenda), welcher Ammoniak statt Natronlauge anwendete. Es entsteht neben Jodoform ein schwarzer Niederschlag von Jodstickstoff, welcher nach einiger Zeit verschwindet. Verfasser wandte in der Regel Jodjodkalium und Ammoniak an; dies Reagens liefert allerdings Jodoform auch mit Alkohol, jedoch nur mit Mengen über 7.5 mg, welche im Harndestillat wohl nicht vorkommen. Die Lieben'sche Probe erwies sich als die empfindlichste; 0.01 mg Aceton weist sie sofort nach, 0.0001 mg bei 24 stündigem Stehen. Die Proben von Reynolds und von Gunning weisen noch 0.01 mg nach (Le Nobel schreibt letzterer eine grössere Empfindlichkeit zu). Die Proben von Legal und von Le Nobel erfordern zwischen 0.1 und 0.8 mg, die von Penzoldt sogar 1.6 mg. Letzterer, welcher sich der von ihm angegebenen Probe bediente, konnte daher nicht so oft Aceton im Harn nachweisen als Verfasser, welcher die Lieben'sche benutzte. Die Lieben'sche Probe gelingt auch mit Aethylalkohol, dessen Anwesenheit im Harn in seltenen Fällen durch die Bertholet-sche Reaktion angezeigt zu sein scheint, doch sind über 0.48 mg Alkohol für die Probe erforderlich. Die anderen Acetonproben gelingen nicht mit Alkohol, wohl aber mit Acetessigsäure[1]). Parakresol giebt ebenfalls die Nitroprussidreaktionen, besonders die Le Nobel'sche, kann also bei Prüfung des Harndestillats zu Täuschungen führen, doch ist die Legal'sche Probe im Harn direkt

---

[1]) Auch die Levulinsäure, deren physiologische Wirkung Albertoni (*Rivist. di chim. med.* 1, 413; 1883) untersuchte, giebt die Acetonreaktionen.

Acetessigäther verhält sich anders; er reducirt frisch gefälltes Quecksilberoxyd, giebt intensiv die Legal'sche Reaktion, in mässiger Weise die Le Nobel'sche Modifikation derselben, langsam und schwach die Penzoldt'sche.

wohl sicher auf Aceton zu beziehen. Verfasser theilt 64 pathologische Fälle mit, in denen 300—600 ccm Harn nach Zusatz von Säure bis auf $^2/_3$ abdestillirt und das Destillat obigen Acetonproben unterworfen wurde. Abgesehen von den Nitroprussidproben (siehe oben) zeigten die Resultate der verschiedenen Proben, welche durch Alkohol nicht beeinflusst werden, grosse Uebereinstimmung mit dem der Liebenschen, wesshalb Verfasser an der Brauchbarkeit der letzteren zum qualitativen und quantitativen Acetonnachweis festhält. Nicht bei intermittirendem, wohl aber bei continuirlichem hohem Fieber fand Verfasser regelmässig vermehrte Acetonausscheidung, welche auch Inanitionszustände zu begleiten scheint.

Wird frischer acetonhaltiger Harn theils direkt, theils nach Zusatz von Schwefelsäure oder von Natronlauge mit Aether extrahirt und der abgehobene Aether mit Wasser geschüttelt, so giebt dieses in allen drei Fällen Acetonreaktionen, das Aceton ist daher im Harn weder in einer Verbindung mit saurem noch in einer solchen mit basischem Charakter vorhanden. Acetessigsäurehaltige Harne liefern Aceton nur, wenn die Säure sich zersetzt hat, so auch bei der Destillation. Die Rothfärbung des Harns mit Eisenchlorid ist öfter durch eine Substanz bedingt, welche nicht wie die Acetessigsäure nach dem Ansäuern sich mit Aether ausschütteln lässt. Das Blut nicht Fiebernder liefert ein Destillat mit schwachen Acetonreaktionen, das aus dem Blute Fiebernder erhaltene reagirt deutlich auf Lieben's und Reynold's Probe. Wird das Blut nach Zusatz von Schwefelsäure oder Kalilauge mit Aether ausgeschüttelt, so zeigen die Waschwasser der Aetherextrakte gleich starke Acetonreaktion, was gegen die Anwesenheit von Acetessigsäure spricht. Die Exspirationsluft von manchen Diabetikern enthält nach Rupstein (*Centralbl. med. Wissensch.* 1874, No. 55) und Deichmüller (*Inaug.-Dissert.* Göttingen 1881, 18) einen Jodoform gebenden Körper, nach Verfasser giebt die Exspirationsluft Fiebernder sowohl Lieben's, als auch Reynold's Reaktion. Aehnlich verhalten sich die Destillate aus sauren resp. angesäuerten Fäces und Magensaft, welche nur selten Bertholet's Alkoholreaktion geben. Herter.

Zur Prioritätsfrage bezüglich der Oxybuttersäure im diabetischen Harn von E. Külz (*Arch. f. experiment. Pathol.* 18, 290). Vergl. Minkowsky (*diese Berichte* XVII, Ref. 334, 535), E. Külz (ebenda, 534). Herter.

Extraction des grünen Blattfarbstoffes; definirte Verbindungen des Chlorophylls von Er. Guignet; (*Compt. rend.* 100, 434—437). Während das wie üblich gewonnene Chlorophyll sich sehr leicht in Alkohol, Benzol und Petroleumäther löst, geben die grünen oder die in der Wärme sowie im Vacuum getrockneten Blätter an

Petroleumäther nur ein Gemisch gelber oder farbloser Stoffe ab. Das Blattgrün scheint also von Hüllen umgeben zu sein, welche sich nicht in Ligroïn, wohl aber in Alkohol lösen: in der That scheidet sich beim Abkühlen der alkoholischen (95 pCt.), tiefgrünen Lösung eine farblose oder gelbliche, in Ligroïn unlösliche Materie ab. Aus feingepulverten, getrockneten Blättern zieht übrigens Ligroïn schliesslich etwas Chlorophyll aus. Chlorophyll ist unbeständig in Gegenwart von verdünnten Säuren oder von Wasser; giesst man die alkoholische Lösung in Wasser, so fallen braune Flocken aus; dagegen ist es beständig bei Gegenwart von Basen und bildet mit ihnen definirte Salze. Das Natriumsalz wird erhalten, wenn man die concentrirte, alkoholische Abkochung von Blättern abkühlt und filtrirt bei 10°, mit $^1/_{10}$ Volumen Petroleumäther schüttelt, ein dem Volumen des Alkohols gleiches Volumen Wasser allmählich hinzufügt, die Petroleumschicht abhebt und selbige mit alkoholischem Natron tüchtig schüttelt: es fällt das dunkelgrüne Natriumsalz aus, welches man mit Alkohol abwäscht, Seine wässerige Lösung zeigt die Absorptionsstreifen des Chlorophylls. zerfällt nicht durch Wärme, giebt mit Bleiacetat und den Salzen von Calcium, Baryum und Aluminium die entsprechenden Verbindungen, und liefert, nach Zusatz von Alkohol über Kalk verdunstet, das krystallisirte Natriumsalz in dunkelgrünen, fast schwarzen Nadeln. Zu vorstehend beschriebenen Versuchen dienten bei 50° oder im Vacuum getrocknete Spinatblätter; man zieht selbige vortheilhaft vor der Behandlung mit Alkohol mittelst Ligroïns aus. Gabriel.

Ueber den Amylasegehalt der Blätter von L. Brasse *(Compt. rend* 99, 878—879). In allen untersuchten Blättern (Kartoffel, Dahlia, Topinambour, Mais, Runkelrübe, Ricinus) so wie in den im Wachsthum begriffenen Körnern des Opiummohns, des Mohns u. s. w. ist Amylase enthalten. Um sie nach Dubrunfaut's Verfahren zu gewinnen, digerirt man die zerquetschten Pflanzentheile 24 Stunden mit kaltem Wasser, versetzt den abgepressten Saft mit dem $1^1/_2$fachen Volumen Alkohol von 90—93 G. L., filtrirt, trägt zum Filtrat nochmals ebensoviel Alkohol, lässt absitzen, decantirt, sammelt den Niederschlag (welcher die Amylase enthält) auf einem Filter und wäscht ihn mit Alkohol von 65 G. L. 2—3 mal ab. Durch wässerige Amylaselösung wird Stärkekleister in reducirenden Zucker und Dextrin verwandelt. Gabriel.

Wirkung der Malzdiastase auf ungekochte Stärke von L. Brasse *(Comt. rend.* 100, 454—456). Die nach Dubrunfaut aus gekeimter Gerste, und das nach Verfasser (vgl. vorangehendes Referat) aus Blättern extrahirte Produkt, verwandeln (vorausgesetzt, dass die Extraction in der Kälte und schnell vor sich ging, um die Diastase so schnell wie möglich der Wirkung des Alkohols zu ent-

ziehen) bei 34° und noch bei 42° (nicht bei 50 und 57°) ungekochte Stärke theilweise in Glucose, Druckvermehrung (2atm.) scheint die Umwandlung zu beschleunigen. Die Glucosemenge nimmt langsam bis zu einem Maximum zu; nach weiterem Zusatz von Wasser wird ein zweites Maximum erreicht. Entfernt man die Glucosen durch Dialyse, in dem Maasse, wie sie entstehen, so bilden sich immer neue Mengen; Dextrin liess sich bei diesen Versuchen mittelst Jodes nicht nachweisen. Die käuflichen Diastasen bewirken die beschriebene Umwandlung nicht, wahrscheinlich in Folge ihrer Darstellungsweise.

Gabriel.

Ueber die physiologische Wirkung von Brucin und Bromstrychnin von L. Brunton (*Chem. Soc.* 1885, I, 143—144). Verfasser findet in Uebereinstimmung mit F. A. Falck, dass Brucin schon an sich viel schwächer wirkt, als Strychnin, besonders aber nach Eingabe in den Magen; indem die Ausscheidung aus dem Blut mit der Resorption ziemlich gleichen Schritt hält. Bromstrychnin wirkt wie Strychnin.

Schotten.

Analytische Chemie.

Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Mangans in Spiegeleisen, Ferromanganen und den wichtigsten Erzen von Wilhelm Kalmann und Alois Smolka (*Monatsh. f. Chem.* 6, 65—74). 0.15—0.3 g der aufs feinste gepulverten Substanz (die angewandte Manganmenge soll nicht 0.15 g überschreiten) werden 1/4 Stunde über dem Brenner und zweckmässigerweise schliesslich über dem Gebläse im offenen Platintiegel geglüht; dabei geht das Mangan grösstentheils in Oxyduloxyd über. Man fügt nach dem Erkalten etwa die zwanzigfache Menge einer aus 2 Theilen Boraxglas und 3 Theilen Kaliumnatriumcarbonat bestehenden Mischung, welche zuvor geschmolzen und später pulverisirt ist, hinzu und schmilzt 15—20 Minuten im bedeckten, hierauf unter Umrühren 5 Minuten im offenen Tiegel. Darnach wird der Tiegelinhalt in gemessener, mit Schwefelsäure versetzter Eisenvitriollösung bestimmten Gehaltes gelöst und alsdann der unveränderte Eisenvitriol mit Chamäleonlösung bestimmt. Der Mangantiter der Chamäleonlösung lässt sich aus dem Eisentiter

nach folgendem Ansatz berechnen: Eisentiter: $x = 10 \times 56 : 6 \times 55$. Verfasser haben nämlich gefunden, dass in der unter obigen Bedingungen entstehenden Schmelze auf je 6 Atome Mangan 5 Atome disponibler Sauerstoff vorhanden sind. Die Mittelwerthe der zahlreichen Beleganalysen zeigen als Maximalabweichung 0.23 pCt. von den auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen Werthen. Bei hochprocentigen Ferromanganen können die nach der neuen Methode ausgeführten Bestimmungen um 1 pCt. von einander abweichen; sie eignet sich für Substanzen, deren Mangan durch einfaches Glühen der Probe in Oxyduloxyd übergeht und mindestens 1—2 pCt. beträgt; sie giebt um 2—3 pCt. zu niedrige Zahlen, wenn das Mangan als Silicat vorliegt. Gabriel.

Bemerkung über die Analyse von Superphosphaten und ähnlichen Dungstoffen von John Ruffle (*Chem. News* 51, 63). Der Aufsatz enthält eine analytische Bestätigung der von John Hughes (*Chem. News* 31, 209) gemachten Beobachtung, dass der Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat, welchen man in dem salzsauren Auszuge des Dungstoffs erzeugt, Kieselsäure enthält. Das Eindampfen der salzsauren Lösung zur Befreiung von der Kieselsäure wird daher aufs Neue empfohlen. Myllus.

Zur Ausführung der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl von G. Czeczetka (*Monatsh. f. Chem.* 6, 63—64). Die Lösung der zu analysirenden Substanz in starker, reiner Schwefelsäure wird nicht, wie Kjeldahl (*diese Berichte* XVI, 2774) vorschlägt, mit Kaliumpermanganatpulver, sondern, um die Reaktion zu mässigen, mit einer Lösung dieses Salzes in starker, reiner Schwefelsäure versetzt, und zwar lässt man diese Lösung nicht auf die Oberfläche der zu oxydirenden Flüssigkeit, sondern zur Abschwächung der Einwirkung in dieselbe fliessen. Gabriel.

Ueber das Verhalten stickstoffhaltiger, organischer Substanzen bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Kaliumpermanganat von F. W. Dafert (*Sitzungsber. d. niederrh. Ges. f. Nat.- u. Heilk.* Bonn 1884, 203—206). Aus den Versuchen des Verfassers geht hervor, dass die Methode der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung (vgl. *diese Berichte* XVI, 2774) keinen Ersatz für die Dumas'sche bietet, weil nur wenige organische Körper unter den bisher angewandten Vorschriften brauchbare Zahlen liefern und weil für jeden einzelnen Fall die Versuchsbedingungen zu ermitteln sind. Indess hat es sich gezeigt, dass alle untersuchten Verbindungen bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Kaliumpermanganat Ammoniak liefern, dessen Quantität von der Dauer der Einwirkung des Säuregemisches abhängig ist. Gewisse Substanzen, besonders die Hydrazinverbindungen, verhalten sich sehr resistent. Die Reaktion scheint bei

allen organischen Körpern in der Weise zu verlaufen, dass die Schwefelsäure wasserentziehend wirkt und dass ferner ein Theil dieser Säure durch die entstehende kohlige Masse zu schwefliger Säure reducirt wird, die ihrerseits die stickstoffhaltige Substanz in Ammoniak überführt. Das Kaliumpermanganat bezweckt, aus den gebildeten, widerstandsfähigen Stickstoffverbindungen Ammoniak abzuspalten.

Ruhemann.

Ueber das Vorhandensein des Mangans in den Pflanzen. Berichtigung von C. Campani. (*Gazz. chim.* XIV, 515—516.) Verfasser constatirt gegenüber der Arbeit von Maumené in den *Bull. soc. chim.* vom 5. October 1884 (*diese Berichte* XVII, R. pag. 363), dass die Gegenwart des Mangans im Getreide von ihm schon seit dem Jahre 1876 nachgewiesen ist.

Dennstedt.

Ueber den Nachweis der Aloe in pharmaceutischen Präparaten von R. A. Cripps und T. S. Dymond (*Pharmac. Journ.* III, 633—634). Wird ein Körnchen einer Aloe enthaltenden Substanz in 16 Tropfen conc. Schwefelsäure und 4 Tropfen rauchender Salpetersäure gelöst, und zur Mischung 30 Unzen Wasser gefügt, so erhält man eine tief orangerothe bis carminrothe Flüssigkeit, deren Farbe auf Zusatz von Ammoniak in Weinroth übergeht. Die Reaktion beruht auf der Oxydation des Aloïns zu Chrysamminsäure.

Myllus.

Bericht über Patente

von **Rud. Biedermann.**

Alfr. B. Nobel und G. Fehrenbach in Paris. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. (D. P. 30803 vom 3. August 1884.) Die Erfinder bereiten Schwefelsäureanhydrid, indem sie Schwefelsäurehydrat oder die hoch concentrirte Schwefelsäure des Handels in Berührung mit wasserfreier Phosphorsäure (nicht Phosphorsäureanhydrid) oder mit höchst concentrirter wasserhaltiger Phosphorsäure in einer Retorte erhitzen, oder auch dadurch, dass die Dämpfe der Schwefelsäure über eine grosse Fläche der Phosphorsäure streichen. In beiden Fällen entzieht die Phosphorsäure der Schwefelsäure das Wasser und es destillirt Schwefelsäureanhydrid über. Die remetirende wasserhaltige Phosphorsäure wird durch einfache Verdunstung des überschüssigen Wassers wieder in wasserfreie Phosphorsäure zurückgeführt und immer aufs Neue verwendet. In der Patentschrift wird ein einfacher Apparat für continuirlichen Betrieb beschrieben.

Vereinigte Chemische Fabriken, Actiengesellschaft in Leopoldshall. Verfahren zur Gewinnung von Kaliumsulfat aus Kaliummagnesiumsulfat. (D. P. 31148 vom 29. Juni 1884.) Nach Schwarz (Dingl. pol. Journ. 219, S. 353) wird Schoenit durch Glühen mit Kohle in Kaliumsulfat und Magnesia zerlegt:

$$2K_2Mg(SO_4)_2 + C = 2K_2SO_4 + 2MgO + 2SO_2 + CO_2.$$

Nach diesem Patent wird bei diesem Verfahren der Schoenit zunächst in offenen mit Siebböden versehenen Gefässen mit Dampf behandelt, der unter dem Siebboden eintritt. In Folge von Wasseraustritt zerfällt der Schoenit dabei in ein sehr freies Krystallpulver. Dies Pulver kann nun sehr innig mit der Kohle gemischt werden. Man nimmt von dieser nur etwa 2 pCt., d. h. eine zur Reduktion der Schwefelsäure des Magnesiumsulfats nicht ausreichende Menge. Die Kohle dient nur zur Einleitung der Reduktion, die in dem reducirenden Feuer eines kreisrunden, mit Rührwerk versehenen Ofens vollendet wird. Auf diese Weise wird die Bildung von Schwefelkalium vermieden.

Jannie Brown in London. Fabrikation von Kaliumcarbonat und Bicarbonat; von Soda und Natriumbicarbonat. (Engl. P. 11007, 11008 und 11009 vom 6. August 1884.) Kaliumnitrat wird mit Kohlenstaub oder dergl. innig gemischt. Das Gemisch

wird in Stücke stark zusammengepresst, um das Volumen zu verringern und die Geschwindigkeit der Verbrennung zu vermeiden. Die Masse wird in geeigneten Apparaten verbrannt, die Asche wird ausgewaschen, und die Lösung wird zur Krystallisation eingedampft oder mit der durch die Verbrennung des Salpeter-Kohle-Gemisches erhaltenen Kohlensäure zur Bildung von Bicarbonat behandelt. Nach dem Engl. P. 11008 wird Natronsalpeter und Kohle wie vorhin behandelt. Hierbei entwickelt sich Kohlenoxyd, dessen Verbrennungswärme zum Eindampfen Laugen benutzt wird. Nach dem dritten Patent wird die durch Verbrennung des Kohlenoxyds gebildete Kohlensäure dazu benutzt, um Soda in Natriumbicarbonat umzuwandeln.

Th. Heskin in London. Darstellung von Ammoniumchlorid. (Engl. P. 2491 vom 31. Januar 1884.) Nach diesem Verfahren soll Natriumborat durch Schwefelwasserstoff unter Druck zersetzt werden. Die dabei sich ausscheidende Borsäure wird in starker Ammoniakflüssigkeit gelöst und das Ammoniumborat soll sich mit Kochsalz umsetzen, wobei Salmiak gewonnen und Natriumborat regenerirt wird.

Th. Carlisle und J. Park in Millburn bei Glasgow. Fabrikation von Natriumbichromat. (Engl. P. 3392 vom 16. Februar 1884.) Um nichtzerfliessliche, wasserfreie Krystalle zu erhalten, wird die in irgend einer Weise gewonnene Lösung concentrirt, bis das gewässerte Salz in seinem Krystallisationswasser schmilzt. Dann wird die Masse in ein Gefäss gebracht, welches von einem Dampfmantel umgeben und mit einer Rührvorrichtung versehen ist. Dies Gefäss wird bis auf 200° erhitzt, bis das Salz sein Wasser völlig verloren hat.

C. H. W. Höpfner in Berlin. Entphosphorung des Roheisens. (D. P. 30123 vom 1. Januar 1884.) Die mikroskopische Untersuchung der eruptiven Gesteinarten hat gezeigt, dass es in ihnen immer die Kalkerde ist, welche die Phosphorsäure bindet. Weiter hat sich ergeben, dass es auch bei der Entphosphorung des Eisens der Kalk ist, der die Phosphorsäure am leichtesten bindet. Der phosphorsaure Kalk ist ein Mineral, welches in der geschmolzenen Masse unlöslich ist. Die mineralische Ausscheidung in den Silicatgesteinen beginnt immer mit der des phosphorsauren Kalkes, gleichgültig, ob das Silicat eine saure oder basische Zusammensetzung hat. Eisenoxyd und Thonerde zeigen bei hohen Temperaturen keine Verwandtschaft zu Phosphorsäure, auch Magnesia geht lieber zur Kieselsäure.

Auf diese Thatsachen hat der Erfinder folgende Methode der Entphosphorung begründet: Ein Schachtofen, dessen Futter sauer oder basisch sein kann, wird locker gefüllt mit Bruchstücken von Kalkstein oder kalkreichen Ziegeln, denen Stücke von Eisen- und Manganoxyd beigemischt werden können. Am unteren Ende dieses Ofens ist eine

Oeffnung zum Abstechen, eine andere zum Einblasen von Wind vorhanden. Nachdem der Inhalt des Ofens durch stark erhitzte Luft zum Weissglühen gebracht ist, lässt man das flüssige Roheisen continuirlich von oben in den nun als Filter dienenden gefüllten Schachtofen hineinfliessen. Silicium und Kohlenstoff, zuletzt auch Phosphor, werden durch die Oxyde des Eisen und Mangans bezw. den zugeführten Wind oxydirt und die Phosphorsäure wird durch den Kalk sofort absorbirt. Bei Anwendung von viel Eisenstein oder gar Braunstein im Kalkfilter kann das Einblasen von Luft entbehrt werden. Die Entphosphorung kann auch so ausgeführt werden, dass das Roheisen erst in einer sauren Birne stark überblasen und dann erst durch Filtration über Kalkstein vom Phosphor befreit wird. Der Zusatz von Eisenstein und das Einblasen von Luft kann dann fortfallen.

F. J. Seymour und W. H. Brown in New-York. Verfahren zur Gewinnung von Aluminium. (Engl. P. 1639 vom 17. Januar 1884.) Kaolin wird nach dem Trocknen und Zerkleinern mit einem Zinkerz, z. B. Galmei, welches vorher geröstet und zerkleinert worden ist, mit Kohle und Flussmitteln gemischt. Empfohlen wird ein Gemisch von 60 Theilen Kaolin, 60 Theilen Zinkerz, 120 Theilen eines Gemenges bituminöser Steinkohle und Weidenkohle und 3 Theilen Salz. Die Mischung wird in feuerfeste Retorten gebracht, deren conische Verschlussstopfen eine sehr kleine Oeffnung besitzen. Bei starkem Erhitzen der Retorten bildet sich eine Aluminium-Zink-Legirung, welche durch Entfernung der Stopfen abgelassen wird. Die Legirung wird als solche benutzt oder kann durch Destillation in die Bestandtheile zerlegt werden.

H. K. Huntington in London. Darstellung von Wolframsäure und Verbindungen derselben. (Engl. P. 222 vom 1. Januar 1884.) Wolfram und Scheelit werden mit Soda oder kaustischem Alkali zusammengeschmolzen, wobei kieselige und andere Flussmittel zugesetzt werden können. Das specifisch schwere wolframsaure Alkali sinkt zu Boden und kann abgestochen werden; oder nach einiger Abkühlung kann die Schlacke abgelassen werden, und das Wolfromat bleibt zurück. Durch wiederholtes Umschmelzen mit Glas oder anderen Silicaten kann letzteres von Unreinigkeiten befreit werden, wobei die Schlacke wie vorhin abgeschieden wird. Durch Umkrystallisiren aus Wasser kann eine letzte Reinigung erfolgen, oder das Wolframat wird auf Wolframoxyd und metallisches Wolfram verarbeitet.

Ivan Levinstein in Manchester. Verfahren zur Darstellung von aromatischen Nitroaminbasen. (D. P. 30889 vom 26. Februar 1884.) Die Nitrobasen werden nicht mit Hülfe der Acetylverbindungen dargestellt, sondern durch Eintragen der salpeter-

sauren Salze in stark abgekühlte Schwefelsäure. Es scheint, dass hierbei fast ausschliesslich Metanitroverbindungen gebildet werden. Beim Anilin ist dies nachgewiesen. Das Phenylendiamin liefert durch Behandlung mit salpetriger Säure Bismarckbraun. Auch ein aus Paratoluidin dargestelltes Metatoluylendiamin liefert braune Farbstoffe.

Herm. Reinherz in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Bioxypyrenchinon. (D. P. 31091 vom 16. Juli 1884.) Pyrenchinon wird durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 180 bis 210° in die Bisulfosäure übergeführt, welche alsdann durch Kalischmelze in Bioxypyrenchinon verwandelt wird. Die Alkalisalze dieses Körpers, sowie auch der Sulfosäure lösen sich in Wasser mit rother Farbe. Man kann auch das Pyrenchinon durch Behandeln mit Brom in verschlossenen Gefässen bei 90 bis 115° in das hellrothe Bibromprodukt umwandeln und aus diesem durch Kochen mit starker Kalilauge oder Schmelzen mit Aetzkali die Bioxyverbindung herstellen.

R. Schmitt in Dresden. Verfahren zur Darstellung von Carbonaphtolsäuren (Oxynaphtoësäuren). (D. P. 31240 vom 19. September 1884.) Das Verfahren gleicht dem Verfahren des Erfinders zur Darstellung von Salicylsäure (vergl. D. P. 29939 diese Berichte 1884, S. 624). α- oder β-Naphtolnatrium wird mit Kohlensäure behandelt und das Alkalisalz des Kohlensäure-Naphtolesters $C_{10}H_2O.CO.ONa$ wird im Digestor auf 120 bis 140° erhitzt. Dann erfolgt die Umsetzung in carbonaphtolsaures Natrium, $C_{10}H_6{<}^{OH}_{CO.ONa}$. Oder die Alkalinaphtolsalze werden in einen Autoclaven gefüllt, und hierauf wird Kohlensäure unter Druck eingepresst oder die genügende Menge fester Kohlensäure eingefüllt und der Apparat geschlossen und auf 120 bis 140° erwärmt.

A. F. Westerlund in Stockholm. Gewinnung einer schwer verbrennlichen vegetabilischen Kohle für hygienische und andere Zwecke. (D. P. 31146 vom 30. Mai 1884.) Durch dies Verfahren will man eine schwer verbrennliche Kohle herstellen, welche sich für elektrische Lampen, Isolirungen und besonders für Conservirungs- und Desinficirungszwecke etc. eignet. Zur Herstellung dieser Kohle können Stroh, Heu, Papier, Korkabfälle, Baumwolle, Moormoos u. dergl. verwendet werden. Die Stoffe werden mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Phosphorsäure oder Borsäure oder von einem Phosphate oder Borate getränkt, dann getrocknet und verbrannt. Letzteres kann bei freiem Zutritt der Luft geschehen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S. Stallschreiberstr. 45/46.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Untersuchungen über die Verbrennung explosiver Gasgemische von Mallard und Le Chatelier (*Journ. de phys.* 1885, IV, 59—84). Die Arbeit der Verfasser ist mit Rücksicht auf die »schlagenden Wetter« unternommen und in den *Ann. des mines* 1883, T. IV mitgetheilt. Ueber die allgemeineren Resultate wurde nach andern Quellen bereits in *diesen Berichten* XV, 76, 349; XVI, 1668 referirt. Auf die vorliegende Mittheilung sei hingewiesen, weil dieselbe einige Ergänzungen und Verbesserungen enthält. Namentlich werden darin Versuche erwähnt, die Fortpflanzung der Verbrennung auf photographischem Wege zu studiren. Diese Versuche wurden mit Gemischen von Schwefelkohlenstoffdampf und Sauerstoff oder Stickoxydul angestellt, welche bekanntlich bei der Verbrennung viel chemisch wirksames Licht aussenden. Die Verbrennung geschah in einer Glasröhre vor einem in geeigneter Weise bewegten lichtempfindlichen Papier, auf welches die fortschreitende Flamme eine Curve aufzeichnete. Aus dieser Curve liess sich erkennen, dass die Verbrennung anfangs mit gleichmässiger, nicht sehr grosser Geschwindigkeit (z. B. 1.25 m per Secunde in einem Gemisch von Schwefelkohlenstoffdampf und Stickoxydul) fortschreitet, dass danach die Flamme häufig in schwingende Bewegung geräth und dass schliesslich die Verbrennung plötzlich in unmessbar kurzer Zeit bis zum Ende des Rohres sich fortpflanzt. Es werden also die beiden Arten der Verbrennung sichtbar, welche zuerst von Berthelot und Vieille (*diese Berichte* XV, 2353) unterschieden worden sind. Zur Erklärung der eigenthümlichen Erscheinungen nehmen die Verfasser an, dass bei der langsamer fortschreitenden Verbrennung eine Gasschicht die nächstfolgende durch Wärmeleitung entzünde. Die zweite Art der Fortpflanzung dagegen komme dann zu Stande, wenn der augenblickliche Druck in der eben ent-

zündeten Gasschicht so gross wird, dass die nächste Schicht durch Compression auf die Entzündungstemperatur erhitzt werden kann. Die Explosionswelle würde sich unter dieser Voraussetzung in derselben Weise fortpflanzen, wie eine Schallwelle, aber mit grösserer Geschwindigkeit, wegen der Temperatursteigerung, welche die Verbrennung erzeugt. Horstmann.

Untersuchungen über die Isomerie in der aromatischen Reihe. Neutralisationswärme der mehrbasischen Phenole von Berthelot und Werner (*Compt. rend.* **100**, 586—591). Die Neutralisationswärme der untersuchten Phenole, in Wasser gelöst, wurde für successiv steigende Mengen Natron ermittelt, um die etwaige Verschiedenheit der einzelnen Aequivalente zu erkennen, wie es früher schon bei anderen mehrbasischen Säuren geschehen. Die folgende Zusammenstellung giebt die Wärmewerthe, welche der Zusatz des ersten bis dritten NaOH zu je einem Molekulargewicht des betreffenden Phenols hervorbrachte. Weiterer Zusatz von NaOH bewirkte in allen Fällen keine merkliche Wärmeentwicklung mehr.

		Erstes	Zweites	Drittes NaOH
$C_6H_4(OH)_2$	Resorcin	8.226	7.359	0.705
	Hydrochinon	8.001	6.361	1.199
	Brenzcatechin	6.257	1.405	0.605
$C_7H_4(OH)_2$	Orcin	8.246	7.029	0.425
$C_6H_3(OH)_3$	Phloroglucin	8.347	8.386	1.536
	Pyrogallin	6.397	6.386	1.021

Man erkennt aus diesen Zahlen zunächst, dass Resorcin und Hydrochinon, und ebenso das homologe Orcin, sich wirklich ihrer Zusammensetzung entsprechend wie zweibasische Säuren verhalten. Das erste und das zweite NaOH entwickeln nahezu gleich grosse Wärmemengen und zwar jedes etwa ebenso viel, wie bei der Neutralisation des gewöhnlichen einbasischen Phenols (7.9 Cal.). Mit zwei NaOH ist nach den thermischen Anzeichen die Neutralisation im Wesentlichen beendigt. Das dritte NaOH bringt nur noch eine bedeutend kleinere Wärmemenge hervor; dieselbe ist von einer geringen Zersetzung der normalen Phenate durch das Wasser bedingt, welche durch Ueberschuss der Base rückgängig gemacht wird. — Anders verhalten sich nun die übrigen der untersuchten Verbindungen. Das dritte der isomeren zweibasischen Phenole, das Brenzcatechin, entwickelt nur mit dem ersten NaOH annähernd so viel Wärme als das gewöhnliche Phenol, und schon mit dem zweiten NaOH bedeutend weniger. Das Brenzcatechin erscheint somit nach thermischen Anzeichen als einbasisch, und in derselben Weise zeigen sich die beiden untersuchten dreibasischen Phenole nur als zweibasische Säuren. Dieses abweichende Verhalten deutet darauf hin, dass ent-

weder die normalen Phenate der letzteren Art durch Wasser zersetzt sind, auch bei Ueberschuss der Base, oder dass die Einwirkung des letzten NaOH auf das saure Phenat nur eine unmerkliche Wärmeentwicklung hervorbringt, ähnlich wie die Einwirkung der Alkalien auf die gewöhnlichen Alkohole. Jedenfalls folgt daraus, dass im Allgemeinen die einzelnen Hydroxyle der mehrbasischen Phenole ungleiche Funktionen haben, abhängig von der Constitution der betreffenden Verbindungen. Es scheint, dass nur dann sämmtliche Hydroxyle der mehrbasischen Phenole gleich dem Hydroxyl des gewöhnlichen Phenols funktioniren, wenn dieselben nicht (wie in dem Brenzcatechin) an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.

Die Lösungswärmen der untersuchten Verbindungen fanden die Verfasser wie folgt:

Resorcin	$C_6H_6O_2$.	3.243 Cal.
Orcin	$C_7H_8O_2$.	2.366 »
» , Hydrat . . .	$C_7H_8O_2 + H_2O$.	5.426 »
Hydrochinon	$C_6H_6O_2$.	4.18 »
Pyrocatechin	$C_6H_6O_2$.	2.92 »
Phloroglucin	$C_6H_6O_3$.	1.64 »
» Hydrat	$C_6H_6O_3 + 2H_2O$.	6.67 »
Pyrogallin	$C_6H_6O_3$.	3.713 »

Horstmann.

Ueber die Dissociation der Hydrate des Schwefeldioxydes, des Chlors und des Broms von H. W. Bakhuis Roozeboom (*Rec. trav. chim. neerl.* IV, 65). Im Anschluss an seine früheren Untersuchungen über die festen Hydrate gasförmiger Stoffe (*diese Berichte* XVII, Ref. 299) hat der Verfasser näher verfolgt, welchen Einfluss der Aggregatzustand der Dissociationsprodukte auf die Dissociationsspannung ausübt. Le Chatelier hatte inzwischen (*diese Berichte* XVII, Ref. 43) an dem Chlorhydrate schon gezeigt, dass die Spannungscurve eine plötzliche Richtungsänderung erleidet bei der Temperatur, bei welcher das mit Chlor unter den Umständen des Versuchs gesättigte Wasser gefrieren kann. Diese Thatsache bestätigt der Verfasser in weiterem Umfange. Er findet den Wendepunkt der Spannungscurve für das Hydrat des Schwefeldioxydes bei —2.6°, des Chlors bei —0.24°, des Broms bei —0.3°. Erwärmt man die betreffenden Hydrate von niedrigen Temperaturen in Gegenwart von Eis, so sieht man die Zunahme der Dissociationsspannung für gleiche Temperaturerhöhung von den angegebenen Temperaturen an plötzlich viel grösser werden, nachdem das Eis geschmolzen ist. Man kann jedoch das Wasser auch unterhalb jener Temperaturen in überschmolzenem Zustande flüssig erhalten und alsdann beobachtet man Dissociationsspannungen, welche sich stetig an die Spannungscurve für höhere Temperaturen anschliessen. Wenn man Temperatur und Druck in ent-

sprechender Weise noch weiter steigert, so kann man schliesslich einen zweiten Wendepunkt der Spannungscurve erreichen in dem Momente, in welchem das abgeschiedene Gas zur Flüssigkeit condensirt wird, wie der Verfasser in der früheren Mittheilung für das Hydrat des Schwefeldioxydes bereits bemerkt hat. Horstmann.

Wärmetönungen der Verbindungen des Aluminiumbromids mit Kohlenwasserstoffen von G. Gustavson (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885, 1, 57—61). Die Bestimmungen wurden im Allgemeinen nach den von Berthelot gegebenen Vorschriften unter Benutzung seines 500 g Wasser fassenden Calorimeters in der Weise ausgeführt, dass die zu untersuchende Verbindung in das Wasser des offenen Calorimeters in dünnwandigen, zugeschmolzenen Röhren gebracht wurde, die dann mittelst des Ecraseurs zerschlagen wurden. Die zuerst gemachten Bestimmungen der Lösungswärme des Aluminiumchlorids ergaben als Mittel aus 2 Versuchen 153739 Cal. Thomsen giebt für 1 Mol. Al_2Cl_6 153690 und Berthelot 152600 Cal. an. Für das Aluminiumbromid giebt letzterer 170600 Cal.; Gustavson fand für die Lösungswärme eines Moleküls Al_2Br_6 = 180237, als Mittel aus 6 Versuchen. Bei der Zersetzung der Verbindung des Aluminiumbromids mit Benzol durch Wasser entstehen beständig harzige Produkte, daher wurden die weiteren calorimetrischen Versuche mit der Verbindung $AlBr_3 . 3 C_7H_8$ angestellt. Zu jedem Versuche wurde diese Verbindung besonders dargestellt und während desselben vorsichtig nur das Ende des zugeschmolzenen Rohres abgebrochen, damit das aufschwimmende Toluol nicht Theilchen der noch unzersetzten Verbindung oder Bromwasserstoff mit sich reisse. Bei der Berechnung wurde die spezifische Wärme des Toluols, der Analogie mit anderen Kohlenwasserstoffen nach, zu 0.4 angenommen. Im Ganzen wurden 5 Versuche angestellt, wobei als Maximum 4.402 g $AlBr_3 . 3 C_7H_8$ 509.3 g Wasser um 1.34° erwärmten, also 168567 Cal. ausschieden, und als Minimum 2.438 g der Verbindung 508.8 g Wasser um 0.74° erwärmten oder 168001 Cal. ausschieden. Das Mittel ergab etwas über 168 grosser Cal. die also das mit Toluol verbundene Bromaluminium beim Auflösen in Wasser ausscheidet. Hieraus folgt, dass bei der Vereinigung des Aluminiumbromids mit Toluol Wärme ausgeschieden wird. Noch bedeutender ist der Unterschied der Lösungswärme des freien Aluminiumbromids und der seiner Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen der Fettreihe. Die der Formel $AlBr_3C_4H_8$ entsprechende Verbindung z. B. scheidet bei der Reaktion mit Wasser 145—150 grosser Calorien aus. Jawein.

Ueber den Verlauf der Bildung der kohlensauren alkalischen Erden von J. Bewad (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885, 1, 89—96). Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass 40 ccm

einer Lösung von Calcium-, Strontium- oder Baryumchlorid zu soviel einer Lithium-, Natrium- oder Kaliumcarbonat-Lösung gegossen wurden, damit in allen Fällen gerade 78.5 ccm des Gemisches erhalten würden, das dann immer auf ein und dieselbe Art geschüttelt, sofort oder nach 30 oder 60 Minuten oder endlich nach 24 Stunden filtrirt und mit ein und derselben Menge Wasser (150 ccm) gewaschen wurde. Der erhaltene Niederschlag von kohlensaurem Calcium, Strontium oder Baryum wurde darauf sammt dem Filter mit einer titrirten Salpetersäurelösung behandelt und der Ueberschuss der letzteren mit Natronlauge zurücktitrirt. Die Mengen der kohlensauren Alkalien und der Chloride der alkalischen Erden wurden in äquivalenten Verhältnissen, Molekül auf Molekül 1 : 1 oder 2 : 1 oder 3 : 1 oder endlich 4 : 1 genommen. Aus den in Tabellen zusammengestellten Resultaten ist nun zu ersehen, dass aus der Calciumlösung schon im ersten Momente der grösste Theil des Calciumcarbonats gefällt wird und dass weiterhin die Bildung desselben immer langsamer vor sich geht und zwar desto langsamer, je länger der Versuch dauert und je näher man der Grenze der Fällbarkeit kommt. Ein vollständiges Ausfällen tritt aber bei Anwendung äquivalenter Mengen von Calciumchlorid und kohlensaurem Alkali niemals ein und beim Einwirken von Lithiumcarbonat nicht einmal beim Verhältniss 2 : 1. Die Fällung ist überhaupt desto vollständiger und erreicht ihr Ende in desto kürzerer Zeit, je concentrirter die Lösung des Fällungsmittels ist; bei gleicher Concentration ist sie vollständiger und schneller, wenn mit Na_2CO_3, als wenn mit Li_2CO_3 gefällt wird, und am vollständigsten und schnellsten beim K_2CO_3. Dieselbe Regelmässigkeit tritt nun auch sowohl bei der Bildung des Strontium- als auch der des Baryumcarbonats ein, nur mit dem Unterschiede, dass die Fällung des $SrCO_3$ in kürzerer Zeit die Grenze erreicht und schneller verläuft, als beim $CaCO_3$ und dass dieselbe am ehesten und schnellsten beim $CaCO_3$ eintritt. Eine vollständige Fällung wird aber bei Anwendung äquivalenter Mengen weder beim Strontium- noch auch beim Baryumsalze erreicht. Um dieselbe z. B. schon im ersten Momente zu bewirken, muss das Verhältniss des K_2CO_3 zum $SrCl_2$ gleich 4 : 1 und das zum $BaCl_2$ wie 2 : 1 sein. Ueberhaupt entsteht bei gleicher Concentration der Lösungen und in gleichen Zeiten eine desto grössere Menge des sich ausscheidenden Niederschlages, je grösser das Molekulargewicht des Fällungsmittels oder das des zu fällenden Salzes ist. K_2CO_3 bewirkt z. B. eine schnellere Fällung als Na_2CO_3 und Li_2CO_3 und $BaCO_3$ fällt leichter aus, als $SrCO_3$ und $CaCO_3$.

Jawein.

Ueber die Thiophosphorsäuren von Dr. C. Kubierschky (*J. prakt. Chem.* [2] 81, 93). Monothiophosphorsäure. Das Natriumsalz dieser Säure ist von Wurtz (*Ann. chim. phys.* [3] 20, 443) durch Behandeln einer mässig concentrirten Natronlauge mit Phosphor-

schwefelchlorid ($PSCl_3$) dargestellt worden. Verfasser erhielt das Salz durch allmähliches Eintragen von Phosphorpentasulfid in mässig concentrirte Natronlauge ($6NaOH + P_2S_5$) unter Abkühlen. Es bildet sich vorzugsweise Dithiophosphat nach der Gleichung $6NaOH + P_2S_5 = 2Na_3PS_2O_2 + H_2S + 2H_2O$. Die erkaltete Lösung mit absolutem Alkohol versetzt lässt die Thiophosphate ausfallen. Der Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen, wieder in Wasser gelöst und die Lösung längere Zeit auf 90° erhalten, wodurch unter reichlicher Entwickelung von Wasserstoff das Dithio- und Trithiophosphat zersetzt, und durch Eindampfen das Monothiophosphat in dünnen sechsseitigen Blättchen erhalten wird. Natriummonothiophosphat $Na_3PSO_3 + 12H_2O$ schmilzt bei 60° und bildet leicht übersättigte Salze. Das Kalium- und Ammoniumsalz bilden sich wie das Natriumsalz, doch konnten dieselben nicht in fester Form erhalten werden. Magnesiummonothiophosphat $Mg_3P_2S_2O_6 + 20H_2O$ wurde durch Doppelzersetzung aus den kalten Lösungen aequivalenter Mengen von Natriumthiophosphat und Magnesiumsulfat als weisses Krystallpulver ausgeschieden, Ammoniummagnesiumthiophosphat $MgNH_4PSO_3 + 9H_2O$ durch Vermischen des Natriumsalzes mit Ammon und Magnesiamixtur in, bisweilen sternförmig gruppirten, Nädelchen erhalten. Dithiophosphorsäure. Die Salze dieser Säure werden nach demselben Verfahren dargestellt wie die Monothiophosphate, doch wird die Lösung der mit Alkohol vorher gefüllten Salzmasse nur auf 50°—55° erwärmt, so dass nur das Trithiophosphat Zersetzung erleidet. Eine von Trithiophosphat freie Lösung giebt mit Kobaltsulfat eine grüne, eine von Monothiophosphat freie mit Chlorcalcium keine Fällung. Enthält die Lösung hauptsächlich nur Dithiophosphat, so wird nochmals mit Alkohol gefällt, der Niederschlag in möglichst wenig Wasser gelöst, unter gelinder, 40° nicht überschreitender Erwärmung, worauf beim Erkalten sich schöne farblose als sechsseitige Prismen ausgebildete Krystalle des reinen Salzes ausscheiden. Natriumdithiophosphat $Na_3PS_2O_2 + 11H_2O$ schmilzt bereits bei 45°—46° und bildet leicht übersättigte Lösungen. Zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Schwefel in Monothiophosphat bezw. Phosphat. Das Kaliumsalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden. — Ammoniumdithiophosphat, $(NH_4)_3PS_2O_2 + 2H_2O$, farblose feine Nadeln. — Bariumdithiophosphat $Ba_3P_2S_4O_4 + 8H_2O$ durch Vermischen der Lösungen des Natriumsalzes und Chlorbariums als weisser, nach kurzer Frist seidenglänzender Niederschlag erhalten. Die Dithiophosphate von Calcium und Magnesium werden durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf die gelösten Hydrosulfide erhalten, sind jedoch sehr unbeständig. Magnesiumammoniumdithiophosphat, $Mg(NH_4)PS_2O_2 + 6H_2O$, in Darstellung und Ansehen dem Monothiophosphat entsprechend. Trithiophosphorsäure bildet sich

wahrscheinlich bei der Reaktion zwischen Natriumhydrosulfid und Phosphorpentasulfid, wenn die Temperatur nicht über 20° steigt. Wird die 25° warme Lösung mit Alkohol vermischt, solange sie noch klar bleibt, so scheiden sich beim Erkalten harte Krystalle aus, welche eine isomorphe Mischung von Natriumdithio- und Trithiosulfat zu sein scheinen. Aus der Lösung kann durch ein Strontiumsalz die Dithiophosphorsäure entfernt werden, deren Strontiumsalz unlöslich ist. — Alle Thiophosphate werden auf Zusatz von Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Monothiophosphate geben mit löslichen Calcium-, Strontium- und Baryumsalzen weisse voluminöse Niederschläge, die Dithiophosphate nur mit den beiden letzteren, die Trithiophosphate mit Baryumsalzen allein. Mit vielen Schwermetallen bilden die Thiophosphate gefärbte Niederschläge, welche sich allmählich unter Abscheidung des Schwefelmetalles zersetzen. Kobaltsulfat bildet mit Monothiophosphat eine blaue Fällung im Ueberschusse des letzteren mit intensiv blauer Farbe löslich, mit Dithiophosphat einen schmutzig grünen im Ueberschusse mit intensiv grüner Farbe löslichen Niederschlag, mit Trithiophosphat eine rothe bis braune Färbung. Jodlösung wird von Monothiophosphat entfärbt unter Schwefelabscheidung, durch Di- und Trithiophosphat ebenfalls entfärbt, jedoch ohne sofortige Abscheidung von Schwefel. — Der Vergleich der Löslichkeiten der verschiedenen Thiophosphate und Phosphate zeigt, dass die betreffenden Salze um so leichter löslich sind je mehr sie Schwefel enthalten. — Verfasser hat auch die Absorptionsspectren der gefärbten, Thiophosphorsäuren enthaltenden Lösungen untersucht. Schertel.

Ueber einige basische, ammoniakhaltige Nitrate von G. André (*Compt. rend.* 100, 638—641, s. a. *diese Berichte* XVIII, R. 98). Leitet man Ammoniak durch Zinknitratlösung bis zum Verschwinden der anfänglich auftretenden, weissen Fällung und dampft bei gelinder Wärme ab, so scheiden sich beim Erkalten zerfliessliche Krystalle eines Zinkammoniumnitrates, $Zn(NO_3)_2.4NH_3.{}^2/_3H_2O$, aus, welches auch auftritt, wenn man durch die gekühlte Lösung hinreichend lange Ammoniak strömen lässt; es haucht an der Luft Ammoniak aus, löst sich in wenig Wasser und scheidet durch viel Wasser Zinkoxyd ab. — Wird eine Lösung von Zinknitrat (1 : 1) mit gefälltem Zinkoxyd 1 Stunde erhitzt, so setzt die filtrirte Flüssigkeit beim Erkalten halbkugelige, radialfaserige Krystalle von der Formel $3N_2O_5.13ZnO.4NH_3.18H_2O$ ab, welche in kaltem Wasser unlöslich, durch heisses zerlegt werden. Sättigt man eine Ammoniumnitratlösung (1 : 1) in der Hitze mit gepulverter Bleiglätte, so fällt beim Erkalten ein krystallinischer Niederschlag von der Formel $N_2O_5.2PbO.2H_2O$. Wird die Mutterlauge von diesem Salz in Wasser gegossen, so fällt anscheinend ein weiteres Quantum desselben voluminös aus, erhitzt man sie dagegen im geschlossenen

Rohr 5 Stunden auf 225°, so zeigen sich nach dem Erkalten perlmutterglänzende Krystallwarzen einer Verbindung $N_2O_5 . 3 PbO . 4 H_2O$.

Gabriel.

Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf die Cer- und Thoriumoxyde von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 100, 604—607). Wird eine Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul mit Ammoniak im geringen Ueberschuss und dann mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt, so fällt eine Verbindung von der Formel CeO_2 nieder; die aus Ceriumacetat und Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme erhaltenen, orangerothen Fällungen sind sauerstoffärmer. Die Orangerothfärbung tritt erst beim Erwärmen meist, aber nicht immer, ein, indem der Niederschlag zuweilen nur hellgelb war oder auch ganz farblos bleibt; dagegen beobachtet man das Orangeroth stets, wenn der Niederschlag mit Ammoniak benetzt und dann mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt wird. Der weisse Niederschlag macht weder Jod aus Jodkalium frei noch entfärbt er Jodstärke. — Aus Thoriumacetat, Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd entsteht in der Wärme eine weisse Fällung von der Zusammensetzung $Th_2O_{7,19}$. — Der Ueberschuss über das in den Formeln Ce_2O_3 resp. ThO_2 angedeutete Sauerstoffquantum wurde aus der Menge Jod berechnet, welches die betreffenden Peroxyde aus Jodkalium freimachten.

Gabriel.

Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen von S. M. Jörgensen. (*Journ. prakt. Chem.* (2) 31, 49—93). IV. Ueber die Roseokobaltsalze. — In früheren Veröffentlichungen hat der Verfasser die charakteristischen Eigenschaften der Purpureosalze (*diese Berichte* XI, 2140; XII, 1010; XIV, 837) und der Luteosalze (*diese Berichte* XVII, Ref. 465 und 467 ff.) beschrieben. Von Fremy's Roseosalzen gehören nur die Sulfate der Roseoreihe von Gibbs und Genth an, während das von ihm als Roseochlorid beschriebene Salz Chloropurpureochlorid, sein Roseonitrat das Nitratopurpureonitrat ist. Um die zwischen den Roseosalzen und den Luteosalzen in der oben citirten Arbeit aufgedeckte Analogie darzulegen, giebt der Verfasser die genaue Beschreibung der Roseokobaltsalze. Roseokobaltnitrat $(Co_2, 10 NH_3, 2 OH_2) 6 NO_3$ wird nach der von Gibbs (*Proc. of the Amer. Acad.* XI, 2 1876) angegebenen Methode durch Auflösen des Nitratopurpureonitrates in warmem Ammoniak und Fällen der kühl gehaltenen Lösung durch concentrirte Salpetersäure dargestellt. Das Salz verliert bei 100° alles Wasser und geht in das Nitratopurpureonitrat über. Derselbe Uebergang vollzieht sich langsam beim Aufbewahren des Roseonitrates. Das Roseonitrat löst sich in 20 Theilen Wasser von 15° C. und wird aus den concentrirten Lösungen durch verdünnte Salpetersäure unverändert in glänzenden quadratischen Tafeln, bisweilen gemischt mit Prismen, aus ziemlich verdünnten Lösungen

durch einige Volume concentrirter Salpetersäure in langen Prismen gefällt, die häufig unter Winkeln von 60° oder 120° verwachsen sind. — Roseokobaltnitratsulfat, $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)\left<\begin{matrix}2NO_3\\2SO_4\end{matrix}\right.$, fällt aus der Lösung des Roseonitrates auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als rother krystallinischer Niederschlag von der Form des Roseosulfates. — Roseokobaltnitratplatinchlorid, $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)\left<\begin{matrix}2NO_3\\2PtCl_6\end{matrix}\right.$, $2H_2O$ wird als bräunlich rother krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn die Lösung des Roseonitrates in der 60fachen Menge kalten Wassers mit einem geringen Ueberschusse von Wasserstoffplatinchlorid gefällt wird. Braun hat in dieser Verbindung die Salpetersäure übersehen. Das Salz verliert die Hälfte des Wassers nach zweistündigem Erhitzen auf 100°, die andere Hälfte erst nach 48 Stunden und ist dann in das Nitratopurpureosalz übergegangen. — Roseokobaltchlorid $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2).Cl_6$ wird wie das Nitrat erhalten, wenn man statt der Salpetersäure concentrirte Salzsäure zur Fällung benutzt. Durch Erhitzen auf 100° oder längeres Aufbewahren geht es in das Chloropurpureochlorid über. Schwefelsäure und Kieselflusssäure fällen das Roseochlorid nicht. — Roseokobaltplatinchlorid. Es existiren drei Salze; a) $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2).3PtCl_6, 6H_2O$; b) $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2).Cl_2.2PtCl_6, H_2O$; c) $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)Cl_4.PtCl_6, 2H_2O$, welche den drei Doppelsalzen des Luteochromchlorides entsprechen (*diese Berichte* XVII, 469). Das von Gibbs und Genth beschriebene, aus dem Roseonitrat erhaltene Salz $(Co_2, 10NH_3)Cl_2PtCl_6\ 5H_2O$ enthält nach dem Verfasser noch Salpetersäure, das von denselben Autoren beschriebene Salz mit $12H_2O$ scheint nicht zu existiren. — Roseokobaltquecksilberchlorid, a) $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)Cl_2\ 2HgCl_3$, glänzender hochrother Niederschlag, welcher wie das Luteosalz dargestellt und diesem analog durch Umkrystallisiren aus salzsaurem Wasser in das Salz b) $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)\ 6HgCl_3, 2H_2O$ übergeführt wird, welches zolllange rosenrothe Nadeln bildet. Roseokobaltbromid, $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2).Br_6$, wird entsprechend wie das Chlorid erhalten. — Roseokobaltbromidsulfat, $Co_2, 10NH_3, 2OH_2)\colon\begin{matrix}Br_2\\2SO_4\end{matrix}$, wird aus der Lösung des Bromides auf Zusatz von normaler Schwefelsäure gefällt. — Roseokobaltplatinbromid, a) $Co_2, 10NH_3, 2OH_2).Br_2.2PtBr_6, 2H_2O$ entspricht im Habitus nicht dem analog zusammengesetzten Chloriddoppelsalze, sondern dem von Christensen untersuchten Roseochromplatinbromid, (*diese Berichte* XIV, 252) und dem entsprechenden Luteokobaltsalze. Es bildet halbcentimeterlange dunkelrothe Prismen und verändert sich nicht beim Stehen unter Wasser. b) $(Co_2, 10NH_3\ 2OH_2)\ 3PtBr_6, 4H_2O$ wird durch Einfiltriren einer Lösung von Roseochlorid

in eine solche von Natriumplatinbromid (3 Moleküle) als kupferglänzender zinnoberrother Niederschlag gefällt. — **Roseokobaltjodid**, $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2).J_6$, wird durch Fällung des Roseohydrates oder Roseocarbonates mit concentrirter Jodwasserstoffsäure als schwerer, demantglänzender, dunkelrother Niederschlag von kleinen Oktaëdern oder unregelmässig sechsseitigen Tafeln erhalten. Das Salz hat keine Neigung in das Purpureojodid überzugehen, und zersetzt sich bei 100° oder längerem Aufbewahren. Aus der Lösung des Salzes fällt verdünnte Schwefelsäure das **Jodidsulfat-Roseokobaltsulfat**; a) **Saures**. Dieses von **Frémy** zuerst beschriebene Salz, dessen Existenz **Gibbs** und **Genth** als zweifelhaft bezeichneten, wurde auch vom Verfasser erhalten und besitzt nach vollständigem Trocknen neben Vitriolöl die Formel $3[(Co_2, 10NH_3, 2OH_2).6SO_4H], (Co_2, 10NH_3, 2OH_2).3SO_4, 3H_2O$. Es hat die gewöhnliche Farbe der Roseokobaltsalze und wird durch Wasser in normales Salz und freie Säure zersetzt. b) **Normales**. $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2).3SO_4, 3H_2O$ wurde bereits von **Fremy** und von **Gibbs** und **Genth** beschrieben. Das Sulfat löst sich bei 17.2° in 94.6 Theilen Wasser. Neben Vitriolöl verliert es sehr langsam 2.5 Moleküle Wasser, dann selbst nach Wochen nichts weiter; bei 98° C. im Luftstrome geht es unter Verlust von 4 Molekülen Wasser in das Sulfatopurpureokobaltsulfat über. Nach längerem Erhitzen auf 110° verliert es $4^1/_2$ Wasser; sonach scheint es, dass seine Formel verdoppelt werden müsse. Dafür spricht auch die bei 110° erlittene Veränderung, indem nun aus der Verbindung durch kaltes Wasser Sulfatopurpureosulfat gelöst wird, während ein erheblicher blauvioletter Rückstand bleibt, ein Doppelsalz von Luteokobaltsulfat mit Kobalttetraminsulfat, $(Co_2, 12NH_3).3SO_4, (Co_2, 8NH_3)3SO_4, 6H_2O$. Dieses Salz ist in kaltem Wasser nur sehr schwer löslich, durch Stehen oder Erwärmen wird die schwach blauviolette Farbe der Lösung gelbroth von freien Luteosulfat. Aus der unveränderten Lösung fällt Wasserstoffplatinchlorid ein bläulich graues Salz, verschieden von der entsprechenden Luteoverbindung, während andere Reagentien die Verbindung trennen, z. B. Natriumdithionat das Tetramin, Natriumpyrophosphat oder Natriumquecksilberchlorid die Luteoverbindung fällen. Das violette Sulfat folgt nicht der Regel, dass die Roseosalze 2 Moleküle Wasser weniger, als die Luteosalze enthalten und seine leichte Spaltbarkeit beweist, dass seine Formel verdoppelt werden muss. Ausser dem eben beschriebenen ist von **Gibbs** und **Genth**, sowie von **Braun**, noch ein leicht lösliches gelbes erhalten worden, welches der Verfasser nicht genügend rein darstellen konnte. — **Roseokobaltsulfatplatinchlorid**, $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)<^{2SO_4}_{PtCl_6}$, aus dem gewöhnlichen Roseosulfat erhalten, bildet glänzende rothgelbe sechsseitige Tafeln. Auch das früher vom Verfasser und von **Chris-**

tensen wasserfrei beschriebene Roseochromsulfatplatinchlorid, wie auch das Roseorhodiumsulfatplatinchlorid enthalten $2OH_2$.— Roseokobaltsulfatgoldchlorid, $(Co_2 10NH_3, 2OH_2)<^{2SO_4}_{2AuCl_4}$, wurde auf Zusatz von normaler Schwefelsäure zu den gemischten Lösungen von Roseochlorid und Wasserstoffgoldchlorid als orangerother ziemlich gross krystallinischer Niederschlag erhalten, der aus rectangulären, zugeschärften, staurolithartig verwachsenen Prismen besteht, die zuweilen schwach dichroitisch sind. — Roseokobaltsulfatgoldbromid, $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)<^{2SO_4}_{2AuBr_4}$, metallglänzende bronzefarbene Nadeln wie das vorige Salz, aber sehr stark dichroitisch. Analoge Salze erhält man aus Roseochrom, Roseorhodium, Luteochrom und Luteokobalt. — Roseokobaltorthophosphate: a) basisches $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)<^{(OH)_2}_{2PO_4H}$, $2H_2O$. Werden 5g Nitratopurpureokobaltnitrat mit 50 cc Wasser und 50 cc verdünntem Ammon bis zur Lösung erwärmt und nach dem Erkalten mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron versetzt, so scheidet sich nach 24 Stunden das obige Salz in centimeterlangen glänzenden dunkelrothen Prismen ab. Der basische Charakter giebt sich kund indem das Salz schon in der Kälte Ammoniak aus Chlorammonium frei macht; b) $^2/_3$ gesättigtes $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2) . 3PO_4H, 4H_2O$. Zu einer Lösung von Roseocarbonat, welche man durch Zusammenreiben von Chloropurpureokobaltchlorid mit frisch gefälltem Silbercarbonat und Wasser und 48 Stunden stehen lassen der Mischung erhält, wird die berechnete Menge einer zehnprocentigen Phosphorsäurelösung gegeben, worauf sich ölige Tropfen des Phosphates als Trübung, nach mehrtägigem Stehen aber ein reichlicher grosskrystallinischer Niederschlag von der Farbe des Sulfates ausscheidet. — Roseokobaltpyrophosphate: a) Natrium-Roseokobaltpyrophosphat, $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2) . 2P_2O_7Na, 23H_2O$. Dieses Salz ist von Gibbs als Purpureosalz beschrieben und auch von Braun und Porumbaru (*diese Berichte* XIV, 107 und 2233) dargestellt worden, doch haben alle den Natriumgehalt übersehen, welcher so wesentlich ist, dass das Salz mit Kaliumpyrophosphat nicht erhalten werden kann ausser auf Zusatz von Chlornatrium: b) Normales Pyrophosphat, $2(Co_2, 10NH_3, 2OH_2) . 3P_2O_7, 12H_2O$, durch Fällung des Roseosulfates mit der aequivalenten Menge pyrophosporsauren Natrons erhalten, auch von Porumbaru dargestellt.—Roseokobaltoxalat, $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2) . 3C_2O_4, 4H_2O$, von Gibbs und Genth beschrieben. — Roseokobalt-kobaltidcyanid, $(Co_2, 10NH_3 2OH_2) . Co_2Cy_{12}$, von Gibbs und Genth sowie Christensen irrthümlicherweise mit $3H_2O$ beschrieben, da es bei längerem Verweilen in der Temperatur von 150° Zersetzung erleidet.

Die entsprechende Roseochromverbindung hat gleiche Zusammensetzung und gleiches Verhalten, während Roseorhodiumkobaltidcyanid beständig bleibt. — Die Roseosalze enthalten alle wenigstens 2 Moleküle Wasser, welche sie nicht abgeben können ohne zersetzt zu werden oder in Purpureosalz überzugehen. Die Aehnlichkeit der Roseo- und Luteosalze erhellt aus der Vergleichung der beiden Reihen.

Schertel.

Zusammensetzung der gasigen Verbrennungsprodukte der Eisenkiese (Fortsetzung) und Einfluss des Gloverthurmes auf die Fabrikation der Schwefelsäure von Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* 100, 636—638). In den Röstgasen der Kiese sind bis zu 9 pCt. Schwefelsäureanhydrid enthalten (*diese Berichte* XVIII, Ref. 20). Der Gloverthurm hat, abgesehen von anderen Vortheilen, die Wirkung, die Leistungsfähigkeit der damit versehenen Kammern zu erhöhen und zwar wird diese Wirkung erzielt 1. durch die Condensation des in den Pyritöfen gebildeten Schwefelsäureanhydrides, 2. durch die Einwirkung der schwefligen Säure auf die sehr geringe Menge der salpetrigen Säure, und 3. durch die bekannte Reaktion zwischen den Gasen der Bleikammern, welche bereits im oberen Theil des Gloverthurmes beginnt.

Gabriel.

Ueber einen Thermoregulator von sehr einfacher Construktion, der auch als Registrirthermometer benutzt werden kann von E. H. v. Baumhauer (*Zeitschr. annal. Chem.* 24, pag. 42—46). Der Apparat ist wie die Thermoregulatoren von Schorer, Jeannel, Muenke, Frühling und Schulz darauf gegründet, dass die Leucht-Gaszufuhr vermindert wird, indem eine Quecksilbersäule, durch die Ausdehnung eines Luftvolums gehoben, die Zuflussöffnung verschliesst. Hinsichtlich der näheren Beschreibung und Abbildung desselben muss auf das Original verwiesen werden.

Will.

Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Glycolchlorhydrin von Nemirowsky (*Journ. pr. Chem.* 81, 173—175). Die beiden Körper wirken in zugeschmolzener Röhre, ohne dass Wärme zugeführt wird, auf einander unter Abspaltung von Salzsäure und Bildung von Chlorameisensäurechloräthylester, welcher aus dem mit Pottasche neutralisirten Reaktionsprodukt mit Aether extrahirt wird. Es ist eine wasserhelle an der Luft rauchende Flüssigkeit von durchdringendem, reizendem Geruch; er siedet zwischen 150—160°.

Unlöslich in kaltem Wasser wird er auch durch kochendes Wasser nicht zersetzt; wohl aber durch heisse verdünnte Kalilauge und zwar bilden sich hierbei Glycol, Kaliumcarbonat und Chlorkalium. Bei der Einwirkung von Ammoniak entsteht Chloräthylcarbaminsäureester, grosse, weisse, bei 76° schmelzende Prismen; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Der bei der Einwirkung des Anilins gebildete, in Nadeln krystallisirende Chloräthylphenylcarbaminsäureester ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem, er schmilzt bei 51°. Kurze Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und nachher mit concentrirter Kalilauge gekocht spaltet er Salzsäure ab. Das in rhombischen Tafeln krystallisirende, bei 124° schmelzende Reaktionsprodukt geht beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170° unter Kohlensäureabspaltung in salzsaures Chloräthylphenylamin über. Das Salz bildet grosse monokline Prismen, Schmelzpunkt 158°. Die freie Base ist ölig und mit Wasserdämpfen flüchtig, wird aber dabei zum Theil in eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche feste Modification verwandelt. Schotten.

Ueber polymeres Dichloracetonitril von A. Weddige und M. Körner (*Journ. pr. Chem.* 31, 176). Durch längeres Einleiten von vollständig trockener Salzsäure in gewöhnliches Dichloracetonitril (aus Dichloracetamid und Phosphorsäureanhydrid dargestellt) erhält man ein in weissen Nadeln krystallisirendes Additionsprodukt, welches durch seine leichte Zersetzlichkeit ausgezeichnet ist. Im Rohr auf 140° erhitzt spaltet es sich in Salzsäure und polymeres Dichloracetonitril, welches aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, in grossen, diamantglänzenden, bei 69—70° schmelzenden Prismen erscheint. Die Umsetzungen, welche es mit Kali, Ammoniak und anderen Reagentien erleidet, werden von M. Körner noch untersucht. Trichloracetonitril und Monochloracetonitril addiren ebenfalls Salzsäure; aber nur das erstere liefert beim Erhitzen ein Polymeres, und zwar das schon (*diese Berichte* XVI, 2504) beschriebene, aus Cyankohlensäureäther dargestellte. Schotten.

Ueber die Zusammensetzung des Glyoxal-Ammoniumbisulfites von de Forcrand (*Compt. rend.* 100, 642—644). Das Glyoxal-Ammoniumbisulfit bildet flache Prismen (spitzer Winkel = 38° 7') und hat nicht die Zusammensetzung $C_2H_2O_2 . (NH_4)_2O . 2SO_2$ (Debus, *Ann.* 102, 22), sondern ist nach der Formel $C_2H_2O_2 . (NH_4)_2O . 2SO_2 . H_2O$ zusammengesetzt; aus den wässrigen Mutterlaugen dieses Salzes erhält man eine verworren krystallisirende Substanz, deren Ammoniakgehalt der wasserfreien Verbindung entspricht. Gabriel.

Ueber eine charakteristische Reaktion der sekundären Alkohole von G. Chancel (*Compt. rend.* 100, 601—605). Wie aus den Alkylacetessigestern (*diese Berichte* XVI, 1495) so entstehen auch aus

den sekundären Alkoholen (Isopropylalkohol ausgenommen) durch Einwirkung von Salpetersäure Dinitrokohlenwasserstoffe. So giebt Methylbutylcarbinol $CH_3 . (CH_2)_3 . CH(OH) . CH_3$ (Hexylalkohol aus Mannit) mit dem gleichen Volumen Salpetersäure von dem spec. Gew. 1.35 in einem langhalsigen Kolben allmählich versetzt und nach der Reaktion in Wasser gegossen ein Oel, welches in Alkohol gelöst und mit alkoholischen Kali vermischt sich unter Röthung erwärmt und Krystalle von Dinitrobutankalium, $C_4H_7(NO_2)_2K$, abscheidet. Selbige zeigen nach dem Waschen mit Alkohol und Aether und Umkrystallisiren aus warmem Wasser gelbe Farbe. Das Silbersalz bildet gelbe Blättchen. Das Dinitrobutan liefert durch Reduktion Normalbuttersäure. Methylhexylcarbinol $CH_3(CH_2)_5 . CH(OH) . CH_3$ (Octylalkohol aus Ricinusöl) verwandelt sich unter analogen Bedingungen in Dinitrohexan, eine ölige, bei 212° (763 mm Druck) unter partieller Zersetzung siedende Substanz, welche durch Reduktion in Normalcapronsäure übergeht und folgende Dichten besitzt: bei 0° 1.1381, 5° 1.1333, 10° 1.1284, 15° 1.1235, 20° 1.1185, 25° 1.1135, 30° 1.1085, 35° 1.1034, 40° 1.0983. Das Silbersalz $C_6H_{11}N_2O_4Ag$ scheidet sich aus heissem Wasser in grünlichgelben Blättchen, das Kaliumsalz in seidenglänzenden Nadeln aus; letztere lösen sich in 167 Theilen Wasser bei 0° resp. in 105 Theile bei 10°. — Behufs Erkennung eines sekundären Alkohols wird etwa 1 cc mit Salpetersäure behandelt, die Lösung in Wasser gegossen, mit Aether ausgeschüttelt, und der Rückstand des verdunsteten Auszugs mit alkoholischem Kali versetzt: treten dabei gelbe Prismen (Kaliumsalz des Dinitrokohlenwasserstoffes) auf, so liegt ein sekundärer Alkohol vor. Gabriel.

Ueber die Diallyloxalsäure, deren Salze und einige ihrer Umwandlungen von E. Schatzky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1), 61—88). Eine 39—43 pCt. der theoretischen Menge betragende Ausbeute an Diallyloxalsäureester, der das Ausgangsmaterial zu vorliegender Untersuchung bildete, erhält man nach der Methode von Saytzew (*diese Berichte* IX, 33), wenn das auf Zink gegossene Gemenge von Allyljodid und Oxalsäureester noch eine Zeit lang am Rückflusskühler erwärmt und, nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser, das sich ausscheidende Zinkoxyjodid in Schwefelsäure gelöst wird. Die optische Untersuchung der bei 47° schmelzenden Diallyloxalsäure ergab folgende Data für die Benzollösung der Säure:

$C_8H_{12}O_3$	pCt.	t^0	d_t	n_α	n_β	A	B	$\frac{n_\alpha - 1}{\delta}$	$\frac{A-1}{\delta}$
156	7.08	18.6	0.88981	1.494830	1.51107	1.475135	0.849372	0.35611	0.53397

und für die in der Lösung befindliche Säure:

$\frac{n_\alpha - 1}{\delta}$	$P\frac{n_\alpha - 1}{\delta}$	R_α	Diff.	$\frac{A - 1}{\delta}$	$P\frac{A - 1}{\delta}$	R_A	Diff.
0.4487	69.99	64.6	5.39	0.42991	67.07	63.07	4.00

Salze der Diallyloxalsäure. Das hygroskopische Ammoniumsalz krystallisirte sowohl aus Wasser, als auch aus Alkohol in prismatischen Nadeln. Das Natriumsalz $C(C_3H_5)_2OH . CO_2Na + 2H_2O$ bildete dünne, lange Nadeln, während das Kaliumsalz nur als Syrup erhalten wurde. Das diallyloxalsaure Lithium $C(C_3H_5)_2OH.CO_2Li + H_2O$ krystallisirte in dünnen, Rosetten bildenden Blättchen und löste sich in Alkohol schwerer, als in Wasser. Das Silbersalz konnte seiner leichten Zersetzbarkeit wegen nicht analysirt werden. Die Salze des Ca, Ba, Pb und Cd waren in Alkohol löslicher, als in Wasser; die beiden ersteren krystallisirten aus Alkohol besser als aus Wasser, während das diallyloxalsaure Blei in schönen Krystallen aus wässriger Lösung erhalten wurde. Ausser den genannten Salzen waren noch die des Mg, Zn und Cu dargestellt worden. Mit Ausnahme des letzteren, das aus Wasser wasserfrei krystallisirte und aus Alkohol sich als amorphe Masse ausschied, wurden alle diallyloxalsauren Salze aus beiden Lösungsmitteln von derselben Zusammensetzung erhalten. Die meisten krystallisirten mit 1 bis 2 Molekülen Wasser, denn abgesehen vom Kupfersalze, enthielten nur das diallyloxalsaure Baryum und Magnesium kein Krystallisationswasser. Dass die Diallyloxalsäure eine ungesättigte Verbindung ist, beweisen die folgenden Reaktionen. Brom wird von einer Lösung des Diallyloxalsäureesters in Aether sehr begierig absorbirt; die hierbei entstehende dickflüssige, nicht krystallisirende Verbindung entspricht der Formel $C(C_3H_5Br_2)_2OHCO_2(C_2H_5)$. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine wässrige Lösung der Diallyloxalsäure bildet sich gleichfalls ein nicht krystallisirender Syrup, in welchem die Chlormenge der Zusammensetzung $C(C_3H_6Cl)_2OHCO_2H$ entspricht. Eine direkte Reinigung der Diallyloxalsäure mit Brom erfolgt auch beim Zugiessen derselben zu einer ätherischen Lösung der freien Säure. Hierbei entsteht ein unbeständiges, krystallinisches Produkt $C_8H_{12}Br_4O_3$, das schon bei Zimmertemperatur unter Ausscheidung von Bromwasserstoff in die Verbindung $C_8H_{11}Br_3O_3$ übergeht, die in kaltem Wasser fast unlöslich ist, sich aber in Alkohol, Benzol und Aether leicht löst und aus letzterem in feinen bei 42°—43° schmelzenden und bei 30° erstarrenden Nadeln krystallisirt. Diese Verbindung ist ein **Tribromlakton.** Durch eine siedende Lösung von kohlensaurem Natrium und eine schwache Aetzkali-Lösung wird es kaum verändert, in concentrirter Kalilauge löst es sich dagegen und

giebt ein weniger Brom enthaltendes Produkt. Für das Endprodukt der Einwirkung des Broms auf die Diallyloxalsäure hält Schatzky nicht das erwähnte Tetrabromid, sondern dieses Tribromoxylakton, das analog dem von Hjelt aus dem Bromadditionsprodukte der Diallylessigsäure (Ann. 216, 78) erhaltenen Laktone entstanden sein muss, und schreibt ihm daher die Formel:

$$CH_2Br.CHBr.CH_2.\underset{\underset{CO}{|}}{C}(OH)CH_2\underset{\underset{O}{|}}{C}HCH_2Br$$ zu.

Zur Ueberführung der Diallyloxalsäure in die Diallylessigsäure wurde zuerst die Joddiallylessigsäure dargestellt, indem eine Lösung der Diallyloxalsäure in rauchender Jodwasserstoffsäure einige Tage lang stehen gelassen wurde. Hierbei schied sich fast die theoretische Menge der Säure $C(C_3H_5)_2JCO_2H$ krystallinisch aus, deren Krystalle jedoch vollkommen rein und farblos nicht zu erhalten waren. Die Reduktion der Joddiallylessigsäure wurde in alkoholischer Lösung unter Zusetzen von Schwefelsäure, damit die Reaktion beständig sauer bliebe, mittelst Natriumamalgam ausgeführt, von welchem 600 g in 8 Portionen zu 29 g der Säure zugesetzt wurden. Beim ersten Zusetzen verlief die Reaktion ziemlich schnell, während beim zweiten und dritten sie mehrere Tage in Anspruch nahm. Das erhaltene reducirte Gemisch wurde mit 40 g Aetzkali verseift, der Alkohol abdestillirt, die Säure dann mittelst Schwefelsäure abgeschieden und überdestillirt. Dem Destillate wurden durch Aether 5 g eines Oeles entzogen, dessen Hauptmenge zwischen 220°—230° überging und das sich seinem ganzen Verhalten und den daraus dargestellten Salzen des Calcium und Silbers nach als die Diallylessigsäure erwies. Der Diallyloxalsäure schreibt nun Schatzky die Strukturformel $CH_2:CH.CH_2.\underset{\underset{CO_2H}{|}}{C}OH\cdots CH_2.CH:CH_2$ zu. Bei den Versuchen diese Säure mittelst mangansaurem Kalium, sowohl in saurer, als auch in neutraler Lösung zu oxydiren, konnten unter den Oxydationsprodukten nur Ameisen- und Essigsäure nachgewiesen werden. Noch weniger entscheidende Resultate ergaben die Oxydations-Versuche mit Salpetersäure verschiedener Stärke, oder mit Silberoxyd oder endlich mit Chromsäure. Es wurde daher die Diallyloxalsäure zuerst in den Methoxydiallylessigsäureäthylester übergeführt, um dann den zuletzt von Kononowitsch (*diese Berichte* XVIII, 46) angewandten Weg einschlagen zu können. Zu diesem Zwecke wurden 25 g des Diallyloxalsäureäthylesters mit dem doppelten Volumen Aether verdünnt und allmählich mit 4 g Natrium versetzt, wobei die Reaktion selbst beim Abkühlen ziemlich energisch verlief. Sodann wurde nach dem Verjagen des Aethers Jodmethyl (1 Molekül auf 1 Molekül Natrium) zu-

gesetzt, erwärmt und das aufschwimmende Oel abgehebert, getrocknet und fraktionirt. Der Methoxydiallylessigester $C(C_3H_5)_2OCH_3CO_2C_2H_5$ ging hierbei als eine farblose Flüssigkeit grösstentheils bei 217 bis 219° über und gab beim Verseifen die syrupartige, selbst beim Abkühlen nicht erstarrende freie Methoxydiallylessigsäure. Zur Oxydation wurden 8 g dieser Säure mit 8 g Salpetersäure (vom specifischen Gewicht 1.15), auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Oeltropfen behandelt, worauf dann mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgezogen wurde. Aus letzterem erhielt man eine nicht krystallisirende dickflüssige Säure, deren Calcium- und Baryumsalze aus ihren concentrirten wässrigen Lösungen sich durch Alkohol als flockige Niederschläge fällen liessen. Am charakteristischsten für die erhaltene Säure erwies sich das aus Alkohol in Nadeln krystallisirende Kaliumsalz von der Zusammensetzung $C_7H_7O_7K_3$, nach welchem geschlossen werden konnte, dass bei der Oxydation der Methoxydiallylessigsäure mittelst Salpetersäure die dreibasische Methoxylcarballylsäure entstanden war. Jawein.

Ueber die Darstellung des Oxalsäureäthylesters von E. Schatzky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1) 88—89). Nach der besten der für die Darstellung dieses Esters bekannten Methoden, nämlich der von Löwig (*Journ. f. prakt. Chem.* **88**, 129) erhält man nur 33.46 pCt. der theoretischen Menge. Verfasser erhielt dagegen eine Ausbeute von 56.03 pCt., als er die folgende Abänderung dieser Methode anwandte. 825 g der getrockneten Oxalsäure werden mit 825 g Alkohol (95 pCt.) 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und das Gemisch dann bis zur Steigung der Temperatur auf 110° destillirt. Darauf wurde wieder soviel Alkohol zugesetzt, als abdestillirt worden war, von Neuem 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und wieder destillirt. Bei 157° hört hierbei die Destillation des Ameisensäureesters auf und der entstandene Oxalsäureäthylester kann schnell abdestillirt werden. Von demselben wurden auf diese Weise 750 g, die zwischen 180°—190° übergingen, erhalten.

Jawein.

Ueber die Oxymaleïnsäure und die Oxycitraconsäure von F. Scherks (*Ann.* **227**, 233—241). Von Erlenmeyer's Regel, dass Verbindungen mit Hydroxyl an einem doppelt gebundenen (ungesättigten) Kohlenstoffatom nicht beständig sind, sondern sich in gesättigte Verbindungen (Ketone, Aldehyde resp. deren Derivate) umlagern, machen anscheinend Mono- und Dioxymaleïnsäure, sowie Oxycitraconsäure eine Ausnahme; Verfasser hat sie desshalb einer erneuten Prüfung unterworfen. Des Verfassers vergebliche Versuche, Bourgoin's Oxymaleïnsäure zu bereiten, sind bereits in *diesen Berichten* XVII,

698 mitgetheilt. Bourgoin's Dioxymaleïnsäure scheint gleichfalls nicht zu existiren, da Dibrommaleïnsäure, aus welcher sie sich bilden soll, auf dem von Bourgoin angegebenen Wege gar nicht zu erhalten ist. (Vgl. Fittig und Petri, *Ann.* 195, 70.)

Morawski's Oxycitraconsäure, welche durch 1—2 Minuten langes Kochen von Chlorcitramalsaurem Barium mit Barytwasser bereitet wurde, bildet monosymmetrische, schon an der Luft verwitternde Krystalle von der Formel $C_5H_6O_5 + H_2O$, erweicht über 100°, schmilzt unter Schäumen bei 160°, zerfällt bei Kochen mit Wasser zu 70 pCt. in Propionaldehyd und Kohlensäure ($C_5H_6O_5 = C_3H_6O + 2\,CO_2$), während der Rest nach dem Verdunsten des Wassers als krystallinisch erstarrender Syrup, anscheinend Citraweinsäure, $C_5H_8O_6$, zurückbleibt.

Die Lösung der Oxycitraconsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure scheidet nach einigen Stunden farblose, bei 56° unter Zersetzung schmelzende Kryställchen von der Formel $C_5H_7BrO_5$ aus. Verfasser schlägt hiernach für die Oxycitraconsäure die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 . C(CO_2H) . CH . CO_2H \\ \quad\;\; \vdots \\ \quad\;\; O\text{—} . \text{—}\,i \end{array}$$

vor. Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele von O. Wallach; 2. Abhandlung (*Ann.* 227, 277—302). Die Tetrabromide des Hesperidens und des Cinens (früher Cynen genannt; siehe auch *diese Berichte* XVII, Ref. 533), sind nach der Formel $C_{10}H_{16}Br_4$ zusammengesetzt: ersteres Bromid schmilzt bei 104—105° und bildet biegsame, rhombisch-hemiedrische Krystalle (a : b : c = 0.50840 : 1 : 0.42820; Flächen $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, $+\frac{P}{2}$, $-\frac{P}{2}+\frac{\breve{P}_2}{2}$, $\infty\breve{P}2$, $\infty\breve{P}5$), letzteres ist schwerer in Aether löslich und stellt bei 125—126° schmelzende, spröde, rhombische Krystalle dar (a:b:c = 0.52380 : 1 : 0.44948; Flächen $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, $\bar{P}\infty$, P, $\infty\breve{P}4$). Zur Darstellung dieser Tetrabromide wird zweckmässig in ein Gemisch von 1 Volumen Terpen mit 4 Volumen Alkohol und 4 Volumen Aether unter Vermeidung zu starker Erwärmung 0.7 Volumen Brom getröpfelt; darnach lässt man die Flüssigkeit verdunsten, filtrirt und saugt nach 1—2 Stunden die Mutterlauge von den Krystallen ab, wäscht letztere eventuell mit Alkohol und krystallisirt aus Aether um. Verfasser verwerthet die Fähigkeit gewisser Terpene, sich mit Brom zu einem dieser Tetrabromide zu vereinigen, zur näheren Charakterisirung und Unterscheidung einzelner Glieder dieser Körperklasse. Aus den mitgetheilten Beobachtungen ergiebt sich: 1) Die bei 175—176° siedenden Antheile des Pomeranzenschaalenöls (Hesperiden), Citronenöls (Citren), Bergamottöls, Kümmelöls (Carven), Dillöls, Erigeronöls,

Fichtennadelöls sind mit einander identisch (sie bildeten Hesperidentetrabromid); 2) Die zwischen 180—182° siedenden Terpene Cinen, Cajeputen, Kautschin, Diisopren, ferner die entsprechend siedenden Antheile des Campheröls und desjenigen Produktes, welches durch Erhitzen aller bisher daraufhin untersuchten Terpene (Amerikanisches Terpentin-, Fichtennadel-, Wachholder-, Eucalyptus-, Macis-, Salbeiöl, Hesperiden, Citren) auf 250—270° entsteht, sind identisch [sie bilden Cinentetrabromid]. Mit den sub 2 genannten sind ferner identisch die Kohlenwasserstoffe, welche durch Zerlegung des bei 49—50° schmelzenden Terpendichlorhydrates $C_{10}H_{16}$. 2 HCl — gleichgültig von welcher Herkunft (z. B. aus Terpentinöl, oder Hesperiden oder Cinen) — mit Anilin entstehen.

Verfasser schlägt hiernach folgende Nomenclatur vor:

A. Hemiterpene oder Pentene von der Formel C_5H_8; (z. B. Isopren und Valerylen) sind in (vermuthlich) denselben Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ überführbar.

B. Eigentliche Terpene $C_{10}H_{16}$.

	Schmp.	Siedep.	Bromid.	Nitrosovbdg.	Addirt:
1) Pinengruppe		ca. 160°	flüssig	Schmp. 129°	1 HCl
2) Camphengruppe		50° unter 160°	—	—	—
3) Limonengruppe		175—177°	Schmp. 104—105°	Schmp. 71°	2 HCl
4) Dipentengruppe		180—182°	Schmp. 125—126°	—	2 HCl etc.

(z. B. gehören zu 1) Terebenten, Australen; zu 2) Hesperiden, Citren etc. zu 3) Diisopren, Cinen, Cajeputen etc.).

C. Polyterpene $(C_5H_8)n$.

1) Sesquiterpene (Tripentene) $C_{15}H_{24}$; sieden bei 250—260°; z. B. Cedren, Cubeben. 2) Diterpene (Tetrapentene) sieden über 300°, z. B. Colophen. 3) Polyterpene $(C_{10}H_{16})x$ z. B. Kautschuk. Gabriel.

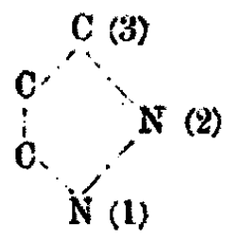
Ueber die Hydrazine der Zimmtsäure von Emil Fischer und J. Tafel zweite Abhandl. (*Ann.* **227**, 303—340). (Vergl. erste Abhandlung, *diese Berichte* XIV, 478; XVI, 655 und 1450; *Ann.* **221**, 261.) Auf Grund der nachfolgend mitgetheilten Versuche gaben Verfasser nunmehr dem Indazol resp. dem Chinazol die Constitutionsformeln $C_6H_4\langle^{CH}_{N\cdots NH}$ resp. $C_6H_4\langle^{C.CH_3}_{N(C_2H_5)\cdots N}$; letzteres erscheint also als ein Derivat der Verbindung $C_6H_4\langle^{CH}_{NH\cdots N}$ (Isindazol), kann

mithin Aethylmethylisindazol genannt werden. Indazol, $C_7H_6N_2$. Wenn man hydrazinsulfonsaures Natrium mit concentrirter Salzsäure anrührt, und den zähen Brei auf dem Wasserbade erhitzt, so wird die Masse erst fast fest, dann bei höherer Temperatur dünnflüssig, worauf man, um Verharzung zu vermeiden, das Erhitzen unterbricht; die auf diese Weise in beliebigen Mengen darstellbare salzsaure Hydrazinzimmtsäure wird, wie früher (*Ann.* 221, 280) angegeben, in die freie Säure und diese in Indazol übergeführt ($CO_2H.C_2H_2.C_6H_4.N_2H_3 = C_7H_6N_2 + CH_3.CO_2H$). Letzteres siedet unzersetzt bei 269—270° unter 743 mm Druck, schiesst aus Aether in grossen Krystallen an, bildet ein krystallisirtes Chlorid, Sulfat, Pikrat, Chloroplatinat und liefert in wässriger Lösung mit Silbernitrat oder Quecksilberchlorid krystallisirbare Metallverbindungen. Versetzt man die schwefelsaure, gekühlte Lösung der Base mit Natriumnitrit, so fällt Nitrosoindazol, $C_7H_5N_3O$, in gelben Nädelchen aus, welches bei 73—74° schmilzt, sich leicht in Ligroïn löst und in alkoholischer Lösung theilweise in Indazol zurückverwandelt wird. Monobromindazol, $C_7H_5N_2Br$, entsteht, wenn man Monobromindazolcarbonsäure (siehe unten) mit 20 Theilen Wasser 4 Stunden auf ca. 200° erhitzt; es krystallisirt aus heissem Wasser in langen bei 124° schmelzenden Nadeln und giebt in warmer wässriger Lösung mit Bromwasser einen Niederschlag von Dibromindazol, $C_7H_4N_2Br_2$. Die nämliche Dibromverbindung entsteht aus Bromindazolcarbonsäure und Bromwasser, sowie aus Indazol (in wässriger oder salzsaurer Lösung) und überschüssigem Brom, ist leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder warmem Chloroform in farblosen, bei 239—240° schmelzenden, sublimirbaren Nädelchen und scheidet sich aus seiner Lösung in heisser Natronlauge beim Erkalten unverändert wieder ab; es enthielt ein Brom im Phenylkern, das andere scheint an dem mit beiden Stickstoffatomen verketteten Kohlenstoff zu haften.

Aethylindazol [Iz-2-Aethylindazol[1])] wird aus 1 Theil Indazol und 2 Theilen Jodäthyl durch 4stündiges Erhitzen auf 100° gewonnen und bildet ein aromatisches, indazolähnlich riechendes Oel, welches

---

[1]) Der in Indazol- und Isindazolverbindungen enthaltene fünfgliedrige, stickstoffhaltige Ring



wird in den Benennungen durch das Symbol »Iz« und der Ort der Substitution durch die Ziffer bezeichnet.

leichter als Indazol in Wasser löslich und mit Wasserdampf flüchtig ist; sein Sulfat, $C_9H_{10}N_2 . H_2SO_4$, wird durch Aether in feinen Nadeln ausgeschieden, ist äusserst wasserlöslich, erweicht bei 138°, schmilzt bei 150—152°; das Pikrat bildet Blättchen. — Methylindazol (Iz-3-Methylindazol) wird aus der Hydrazinverbindung des *o*-Amidoacetophenons gewonnen. Man bringt 1 Theil des salzsauren Amidoacetophenons mit wenig Wasser und 1 Theil concentrirter Salzsäure zusammen, versetzt den Brei mit Natriumnitrit (bis zum Ueberschuss), fügt zur nunmehr klaren Flüssigkeit 2 Theile Natriumsulfat (in kalt gesättigter Lösung) und lässt die anfangs rothe, später gelbe Lösung einige Stunden stehen, wobei sich farblose, aus Wasser umkrystallisirbare Blättchen des Natriumsalzes einer Sulfonsäureverbindung des Methylindazols, $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} C . CH_3 \\ N . N . SO_3Na \end{matrix} \right.$, abscheiden; selbiges zerfällt mit Salzsäure ganz glatt in Schwefelsäure und Methylindazol. Letzteres lässt sich auch darstellen, wenn man die wie oben angegeben bereitete Lösung von diazosulfonsaurem Salz zur Beschleunigung der Reduktion mit Natriumamalgam schüttelt, mit $^1/_5$ Volumen Salzsäure vermischt, 10 Minuten kocht, mit Natron übersättigt, mit Aether auszieht und das Extrakt verdunstet. Das Methylindazol schmilzt bei 113°, siedet unzersetzt bei 280—281° unter 736 mm Druck, sublimirt in geringem Maass schon bei 100°, ist leicht flüchtig mit Wasserdampf, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform und ziemlich in heissem Wasser löslich, woraus es in langen Nadeln anschiesst; das Chlorid, $C_8H_9N_2Cl$, fällt durch Aether in verfilzten, bei 177° schmelzenden Nadeln, auch das Sulfat, Pikrat, Chloroplatinat, sowie die mit Quecksilberchlorid und Silbernitrat erhältlichen Verbindungen der Base sind krystallinisch. Nitrosomethylindazol, $C_8H_7N_3O$, aus der gekühlten salzsauren Lösung und Natriumnitrit bereitet, stellt gelbe, bei 60.5° schmelzende Nadeln dar, welche, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, leicht in warmem Ligroïn löslich, durch heisses Wasser und verdünnten Alkohol theilweise in Methylindazol übergehen.

Aethylmethylindazol (Iz-2-Aethyl-Iz-3-Methylindazol), ein braunes Oel, entsteht durch 4stündige Digestion von 1 Theil Methylindazol mit 2 Theile Jodäthyl bei 100° und bildet ein durch Aether in Nädelchen ausfallendes Chlorid $C_{11}H_{13}N_2HCl$; auch das Sulfat und Chloroplatinat treten in Nadeln auf. Dimethylindazol (Iz-2, 3-Dimethylindazol) analog der vorangehend beschriebenen Base mit Jodmethyl bereitet, stellt farblose, bei 79—80° schmelzende Blättchen dar, ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, leicht löslich in Aether, Alkohol, Ligroïn und heissem Wasser und liefert ein Sulfat, Pikrat, Chloroplatinat

in Krystallen. — Isindazolessigsäure, $C_6H_3 \begin{matrix} C.CH_2.CO_2H, \\ N.NH \end{matrix}$ wird durch Einwirkung von Luft oder Sauerstoff auf eine kalte, alkalische Lösung von *o*-Hydrazinzimmtsäure dargestellt ($C_9H_{10}N_2O_2 + O = C_9H_8N_2O_2 + H_2O$), indem man die Lösung solange mit Luft schüttelt, bis sie nicht mehr Fehling'sche Lösung zu reduciren vermag; darauf wird die neue Säure mit Salzsäure ausgeschieden. Sie bildet sich ferner (neben Schwefelsäure), wenn man Diazozimmtsulfonsäure, $CO_2H.C_2H_2.C_6H_4.N_2.SO_3Na$, mit warmer Salzsäure zersetzt. Indazolessigsäure krystallisirt aus Wasser in feinen, meist gelblichen Nadeln, ist in Alkohol, Eisessig, Aceton und heissem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser und Aether schwerer, in Chloroform und Benzol anscheinend nicht löslich, bildet mit Säuren und Alkalien Salze (charakteristisch ist das Kupfersalz, $(C_9H_7O_2N_2)_2Cu + 2H_2O$) und schmilzt bei 168—170°, wobei sie in Kohlensäure und Methylindazol (identisch mit dem bei 113° schmelzenden; siehe oben) zerfällt. Nitrosoindazolessigsäure, $C_9H_7N_3O_3$, wird aus sehr verdünnter schwefelsaurer Lösung der Säure auf Zusatz von vierprocentiger Natriumnitritlösung in Form von goldgelben Nadeln erhalten, welche sich bei 96° unter Gasentwicklung zersetzen ohne vorher zu schmelzen, leicht aber langsam in Aether und Chloroform, ferner in kaltem Alkohol, Eisessig, nicht in Ligroïn und Wasser löslich sind. Aus Essigäther umkrystallisirt schmilzt dieselbe Substanz erst bei 123° unter Zersetzung. Monobromindazolessigsäure, $C_9H_7N_2O_2Br$, entsteht aus Indazolessigsäure in alkalischer oder saurer Lösung durch Einwirkung des Broms, löst sich schwer in heissem, fast garnicht in kaltem Wasser, ganz wenig in Chloroform und Benzol, sehr leicht in heissem Eisessig sowie in Alkohol und schmilzt bei 200° unter Schäumen. In der verdünnten essigsauren, siedenden Lösung nach und nach mit einer Lösung des gleichen Gewichtes Chromsäure versetzt, verwandelt sich die Bromindazolessigsäure in Bromindazolcarbonsäure, $C_6H_3Br.\begin{matrix} C.COOH \\ N.NH \end{matrix}$, welche durch Kochen des mit Natronlauge übersättigten Reaktionsproduktes an Alkali gebunden (dabei Abscheidung des Chromoxyds), durch Säure ausgefällt und aus Eisessig in feinen, über 240° zerfallende Nädelchen erhalten wird; über ihre Umwandlung in Bromverbindungen siehe oben.

Isindazolverbindungen. Die Bildung der Aethylisindazolessigsäure (= Aethylchinazolcarbonsäure, *diese Berichte* XVI, 554) bei der Reduktion der Nitrosoäthylamidozimmtsäure mittelst Zinkstaubs und Essigsäure findet in zwei Phasen statt: wenn man nämlich unter Luftabschluss die Reduktion und dann die Fällung des Zinks (mit Schwefel-

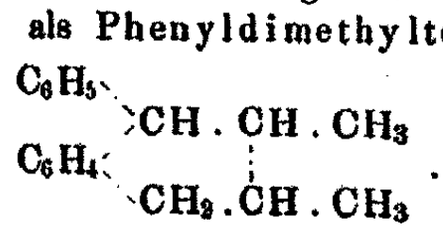
säure) bewirkt, und mit Aether auszieht, so hinterlässt der Aetherextract, im Kohlensäurestrom verdunstet, eine unkrystallinische gelbe Masse, welche nach ihrem Verhalten Aethylhydrazinzimmtsäure enthält und durch Schütteln mit Luft in ätherischer oder wässeriger Lösung in Aethylisindazolessigsäure übergeht. Zur direkten Darstellung der letzteren werden 3 g Nitrosoprodukt in 40 cc Eisessig gelöst, Zinkstaub zugegeben — die Temperatur soll zwischen 30—50° gehalten werden —, und wenn die Nitrosoreaktion nicht mehr erhältlich ist, wird filtrirt, im Vacuum eingedampft und Wasser zugesetzt, wobei sich ein gelber, harziger Körper ausscheidet. Nunmehr wird mit Soda übersättigt, das Zink durch Kochen gefällt, filtrirt, bis zum Verschwinden der Reduktionsfähigkeit mit Luft geschüttelt, mit Salzsäure gefällt und die Fällung unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Iz-1-Aethyl-Iz-3-Methylisindazol (Aethylchinazol; vgl. *diese Berichte* XVI. 655) entsteht aus dem Aethylamidoacetophenon in analoger Weise, wie sich aus Amidoacetophenon Methylindazol bildet, und ist identisch mit Aethylchinazol (l. c.). Aethylamidoacetophenon wird aus 1 Theil Amidoketon und 1 Theil Jodäthyl durch 10stündige Digestion bei 100° bereitet und zur Isolirung von gleichzeitig entstandenen, ebenfalls öligen Basen in schwefelsaurer Lösung in die Nitrosoverbindung (Oel) verwandelt, welche in ätherischer Lösung mit Schwefelsäure durchgeschüttelt wird und dann nach Verdunsten des Aethers bei 50° als goldgelbes Oel zurückbleibt. Letzteres wird in Essigsäure gelöst, mit Wasser und Zinkstaub reducirt, mit Natron übersättigt, mit Wasserdampf destillirt, wobei ein schwachgelbes Oel übergeht; selbiges stellt nach Behandlung seiner schwefelsauren Lösung mit Aether und Wiederabscheidung mit Alkali Aethylmethylisindazol vom Schmp. 29.5° dar. Aus Methyl-*o*-Amidoacetophenon entsteht in analoger Weise Iz-1-3 Dimethylisindazol, welches bei 36.5° schmilzt, mit Wasserdampf sich leicht verflüchtigt, der vorigen Substanz ähnlich riecht und mit Säuren und Metallsalzen krystallinische Verbindungen eingeht. Fügt man zu einer kochenden Lösung von 1 Theil Bromäthylisindazolessigsäure in 10 Theile Eisessig nach und nach 1 Theil Chromsäure in möglichst wenig 70procentiger Essigsäure, giesst in Wasser, schüttelt den Niederschlag mit Aether aus, verdunstet den Auszug, giesst den Rückstand in überschüssige Natronlauge und krystallisirt den dabei auftretenden gelben Niederschlag aus Methylalkohol um, so erhält man lange, fast farblose Prismen eines Aldehyds, $C_{10}H_9N_2OBr$, welcher bei 88° schmilzt, schwer in heissem Wasser, leicht in heissem Aethyl- und Methylalkohol, ferner in Chloroform, Aether, Benzol und Eisessig löslich ist, die Reaktionen der Aldehyde zeigt und durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Monobromäthylisindazolcarbonsäure, $C_{10}H_9N_2O_2Br$, übergeht. Letztere ist leichter erhältlich durch Erwärmung von 1 g Bromäthyl-

isindazolessigsäure mit 8 g 50procentiger Essigsäure, 2 g Kaliumbichromat und 3 g concentrirter Schwefelsäure. Die eintretende hastige Reaktion wird durch Kühlung etwas gemässigt, zuerst scheiden sich Oeltröpfchen aus, welche beim Kochen einem krystallinischen Niederschlag Platz machen. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen, die Fällung filtrirt, mit Kaliumcarbonat ausgelaugt und das Filtrat mit concentrirter Kochsalzlösung versetzt, wobei sich das Natronsalz der neuen Säure in Blättchen abscheidet. Die freie Säure krystallirt aus verdünntem Holzgeist in gekrümmten Nadeln, schmilzt nicht ganz constant bei ca. 210°, ist fast garnicht in Wasser, sehr leicht in Aether, Aethyl- und Methylalkohol löslich, giebt, über 210° erhitzt, Kohlensäure und ein Sublimat von Monobromäthylisindazol; dies schmilzt bei 48°, ist sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr schwer in Wasser, nicht in Säuren und Alkalien löslich und mit Wasserdampf flüchtig. Gabriel.

Synthese des α-Naphtols von Rud. Fittig und Hugo Erdmann (*Ann.* 227, 242—247). Der wesentliche Inhalt vorliegender Arbeit ist bereits in *diesen Berichten* XVI, 43 mitgetheilt. Die Bildung von α-Naphtol bei der Destillation von Phenylparaconsäure ($C_{11}H_{10}O_4 = C_{10}H_8O + CO_2 + H_2O$) erfolgt besonders reichlich — bis zu 25 pCt. des Gewichtes der Säure — wenn letztere nicht ganz rein oder nicht ganz trocken ist und durch das Zurückfallen der Wassertropfen die Destillation verzögert und unregelmässig gemacht wird. Dibrom-α-naphtol schmilzt bei 105.5° (nicht 110°; vgl. Biedermann *diese Berichte* VI, 1119) und zersetzt sich durch kalte Natronlauge, langsam auch durch Soda und beim Stehen der alkoholischen Lösung. Gabriel.

Einwirkung der Schwefelsäure auf die beiden Phenylcrotonsäuren von Hugo Erdmann (*Ann.* 227, 247—261). Im Anschluss an die Arbeit von Ernst Erdmann (*diese Berichte* XVI, 414) hat Verfasser Phenylmethyacrylsäure (10 g), welche zweckmässig durch 8—10 stündiges Erhitzen auf 150° von 4 Molekülen Natriumpropionat (bei 140° getrocknet) und 1 Molekül Benzalchlorid bereitet wird, mit einem Gemisch von 40 cc concentrirter Schwefelsäure und 60 cc Wasser 16—20 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde in derselben Weise, wie E. Erdmann für das aus Zimmtsäure erhaltene Produkt angiebt (l. c.), behandelt, das abgeschiedene Oel mit Aether verdünnt, abgehoben, nach Verjagen des Aethers mit Wasserdampf übergetrieben, mit Aether aufgenommen und destillirt, wobei ein bei 322—323° siedendes Oel überging. Selbiges ist reingelb, riecht aromatisch, hat die Formel $C_{18}H_{20}(= 2C_{10}H_{10}O_2 - 2CO_2)$ und wird Methronol genannt. Die Einwirkungsprodukte von Salpetersäure, von Schwefelsäure und von Brom auf Methronol waren

nicht krystallinisch zu erhalten. Kocht man den Kohlenwasserstoff (3 g) mit einem Gemisch von Schwefelsäure (20 cc), Wasser (40 cc) und Kaliumbichromat (25 g) am Rückflusskühler, so entweicht Kohlensäure, es tritt Geruch nach Aethylaldehyd auf und in der wässrigen Lösung findet sich Benzoësäure, während eine harte, grüne Chromverbindung entsteht. Letztere wird abwechselnd mit Salzsäure und Soda wiederholt ausgekocht, wobei ein gelber harziger Rückstand, aus unverändertem Methronol und Anthrachinon bestehend, verblieb. Aus den sauren und den (angesäuerten) alkalischen Auskochungen nimmt Aether eine mit Wasserdampf flüchtige Säure, Benzoësäure, und eine nicht flüchtige, *o*-Benzoylbenzoësäure auf. Verfasser betrachtet das Methronol, welches hiernach mit Fittig's Atronol (*diese Berichte* XIV, 521) Analogie zeigt, als Phenyldimethyltetrahydronaphtalin



Werden 10 g Phenylisocrotonsäure $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CO_2H$ (vgl. Jayne, *diese Berichte* XVI, 407) mit einer Mischung von 20 cc Schwefelsäure und 40 cc Wasser 12 Stunden gekocht, so resultirt eine dickflüssige, beim Abgiessen der Schwefelsäure an der Kolbenwandung haftende Masse, welche mit Wasser gewaschen, mit Sodaüberschuss behandelt und mit Aether geschüttelt wird. Letzterer nimmt dabei beträchtliche Mengen Phenylbutyrolacton auf (s. u.); aus der alkalischen Lösung fällt durch Salzsäure eine halbweiche, durch Kochen mit viel Wasser theilweise krystallinisch erstarrende Säure, welche durch Umwandlung in das leicht lösliche Kalksalz, Fällen mit Salzsäure, Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff und wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Aceton in weissen, glänzenden, bei 179° schmelzenden Nädelchen auftritt. Selbige sind schwer in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Aether, leicht in den meisten anderen Lösungsmitteln löslich, zeigen dieselbe Zusammensetzung wie die Phenylisocrotonsäure, und bilden ein anscheinend in heissem weniger als in kaltem Wasser lösliches Calciumsalz und ein lichtbeständiges Silbersalz $C_{10}H_9O_2Ag$. Dieselbe Säure entstand, als man Phenylbutyrolacton mit Schwefelsäure obiger Concentration 6 Stunden kochte. Durch die Schwefelsäure wird also Phenylisocrotonsäure zunächst in das isomere Phenylbutyrolacton (s. o.) verwandelt. — Wie Fittig in einer Fussnote zu vorstehender Arbeit mittheilt, gehen ganz allgemein die ungesättigten Säuren, aus welchen durch Anlagerung von Bromwasserstoff etc. Lactone entstehen, schon beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in die isomeren Lactone über, und man kann diese Reaktion vortheilhaft zur Darstellung desselben benutzen: ein derartiges Verhalten zeigen Allylessig- und Hydrosorbinsäure, ferner Lau-

ronolsäure (*diese Berichte* XVIII, Ref. 108) und Decylensäure (*diese Berichte* XVIII, Ref. 144); zweibasische ungesättigte Säuren gehen dabei in die isomere Lactonsäure, Teraconsäure in Terebinsäure (*diese Berichte* XVIII, Ref. 29) und Vinaconsäure in Carbobutyrolactonsäure (*diese Berichte* XVIII, Ref. 109) über. Gabriel.

Ueber Derivate der Hydratropasäure und die künstliche Bildung der Phloretinsäure von Paul Trinius (*Ann.* 227, 262—277). Zu Hydratropasäure (10 g) wird unter Kühling so lange rauchende Salpetersäure getröpfelt, bis auf Zusatz eines Tropfens nicht mehr braune (vorübergehende) Färbung eintritt. Giesst man nun die Lösung in viel kaltes Wasser, so scheidet sich eine gummiartige, nach ca. 24 Stunden erstarrende Fällung von *o*- und *p*-Nitrosäure ab; aus der wässrigen Flüssigkeit lassen sich nach Neutralisiren mit Soda, Ansäuern und Ausschütteln mit Aether noch beträchtliche Mengen der Nitrosäuren gewinnen. Zur Trennung von einander werden sie in die Baryumsalze verwandelt, von denen dasjenige der *p*-Verbindung aus concentrirter wässriger Lösung krystallisirt und in kaltem absolutem Alkohol so gut wie unlöslich ist, während dasjenige der *o*-Säure als unkrystallisirbarer Gummi zurückbleibt und in Alkohol leicht löslich ist. Die *p*-Nitrohydratropasäure, $NO_2 . C_6H_4 . CH(CH_3) . CO_2H$, ist wenig in kaltem Wasser, besser in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich, stellt kurze, dicke, meist gelbliche Krystalle oder Blättchen vom Schmelzpunkt 87—88° dar, geht durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in *p*-Nitrobenzoësäure über, bildet ein Baryumsalz, $[C_9H_8(NO_2)O_2]_2Ba + 2H_2O$, in rosettenartig gruppirten Krystallen und ein Calciumsalz von gleichem Aussehen, Krystallwassergehalt und Verhalten.

Wird die *p*-Säure mit concentrirter Salzsäure zu einem Brei angerieben, Zinn portionsweise hinzugefügt und nach vollendeter Reaktion die Lösung entzinnt und eingedampft, so resultirt das Chlorhydrat der *p*-Amidohydratropasäure, welches leicht in Wasser und schwer in concentrirter Salzsäure löslich ist; die freie Amidosäure krystallisirt in dicken, gelblichen, bei 128° schmelzenden Blättchen, löst sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Wasser und geht als Chlorhydrat in verdünnter, wässriger Lösung mit dem halben Gewicht Kaliumnitrit (in Lösung) allmählich versetzt, ganz gelinde erwärmt und schliesslich gekocht, in *p*-Oxyhydratropasäure (Phloretinsäure), $OH . C_6H_4 . CH(CH_3)CO_2H$, über; diese Säure wird der filtrirten und darnach angesäuerten Reaktionsflüssigkeit durch Schütteln mit Aether entzogen und nach Verdunsten desselben in weissen, strahligen Krystallaggregaten erhalten, welche aus Wasser umkrystallisirt, schwach gelbliche, bei 129° schmelzende Nädelchen bilden; ihr Baryumsalz ist wasserfrei und stellt farblose Krystallrosetten dar. Bei

dem Vergleich der Oxysäure mit Phloretinsäure, welche nach Schiff aus Phloretin bereitet und vortheilhaft in der Weise gereinigt wird, dass man aus ihrer ätherischen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelkohlenstoff die harzigen Verunreinigungen ausfällt, zeigten beide Säuren gleiche Löslichkeit, Schmelzpunkte, Krystallform, Geschmack, und färbte sich die aus Phloretin gewonnene mit Eisenchlorid grün (die andere blieb farblos), welche Färbung indess sehr wahrscheinlich einem minimalen Gehalt an Phloroglucin (?) zuzuschreiben ist; Rochleder's Isophloretinsäure, welche mit Eisenchlorid keine Färbung giebt, im übrigen aber mit Phloretinsäure und *p*-Oxyhydratropasäure übereinstimmt, scheint reine Phloretinsäure zu sein. — *o*-Nitrohydratropasäure in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser, sowie in Schwefelkohlenstoff schwer, in Aether und Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 110°, bildet ein Calciumsalz, $(C_9H_9(NO_2)O_2)_2Ca + 2H_2O$, in strahligen Nadelgruppen, giebt oxydirt *o*-Nitrobenzoësäure, und geht, wenn man sie unter Kühlung mit Salzsäure und Zinn zusammenbringt, in weisse Nadeln von Atroxindol $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH\\CH\end{matrix}\right.\left.\begin{matrix}\\.CH_3\end{matrix}\right\}CO$ über; diese Verbindung lässt sich aus verdünnter, heisser Salzsäure umkrystallisiren, schmilzt bei 119°, ist in kleinen Mengen ohne Zersetzung destillirbar, schon bei 100° etwas flüchtig, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter, in Alkohol und Aether leicht löslich und wird aus seiner Lösung in Alkali durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Reducirt man die *o*-Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure ohne zu kühlen so entsteht unter heftiger Reaktion neben etwas Atroxindol ein in heisser, verdünnter Salzsäure fast unlöslicher, bei 195° schmelzender Körper. Gabriel.

Ueber Bromabsorption von Edmund J. Mills und James Muter (*J. of the Soc. of Chem.-Ind.* IV, 96). Eine Anzahl von Harzen, Oelen und Substanzen verschiedener Natur wurde mit Bromlösung von bekanntem Gehalte versetzt bis zum Ueberschusse und auf diesem Wege »Absorptionsconstanten« ermittelt. Der Werth dieser Constanten erhellt daraus, dass z. B. bei Anthracen die Reaktion bei 17° C. ganz anders verläuft als bei 11° C. Schertel.

Physiologische Chemie.

Ueber Eiweiss und die Oxydation desselben von O. Loew (*Journ. pr. Chem.* 31, 129—154). Verfasser erörtert die Gründe, welche dafür sprechen, dass die vielen verschiedenen Körper, welche unter der Einwirkung von Säuren, Basen, Oxydationsmitteln und Fer-

menten aus dem Eiweiss entstehen, nicht mehr oder weniger vorgebildet im Eiweissmolekül enthalten sind. Er hält es vielmehr für wahrscheinlich, dass das Eiweiss in Folge spezifischer Atomstellungen eine solche Beweglichkeit besitzt, dass leicht zu Neugruppirungen Veranlassung gegeben wird. Manche der Oxydationsprodukte entstehen wohl auch durch Synthese aus ganz elementaren Atomgruppen, so das Oxamid aus Blausäure, Wasser und Sauerstoff, das von Lossen als Oxydationsprodukt aufgefundene Guanidin aus Cyan und Ammoniak. Obwohl man genöthigt ist, viele doppelte Bindungen im Eiweissmolekül anzunehmen, konnte Verfasser nur 4 Atome Brom auf 72 Atome Kohlenstoff zu einer einigermassen stabilen Verbindung addiren. Dass der Sauerstoff nicht in Form von Keton- oder Aldehydgruppen im gewöhnlichen — passiven — Eiweiss enthalten ist, geht für den Verfasser daraus hervor, dass Albumin und Pepton gegen Hydroxylamin vollkommen indifferent sind. Als neu wurde unter den Produkten der Einwirkung des übermangansauren Kalis Bernsteinsäure gefunden. Die stickstoffhaltigen Zwischenprodukte lieferten bei der Behandlung mit Basen und Säuren als Hauptprodukt Amidovaleriansäure, die wahrscheinlich mit der von E. Schulze erhaltenen identisch ist.

Schotten.

Ueber das Verhalten von Xanthin, Hypoxanthin und Guanin von A. Baginski (*Arch. f. Anat. und Physiol., Physiol. Abtheil.* 1884, 456). Im Theeextrakt kommt ein Körper vor, dessen salpetersaure Silberverbindung 33.6 pCt. Silber enthält (Xanthin verlangt 33.5 pCt.); ferner ein zweiter, dessen Silberverbindung 35.4 pCt. enthält (Hypoxanthin). Durch die Fäulniss wird Guanin schnell zerstört, langsamer Xanthin, am langsamsten Hypoxanthin. Eingeführtes Hypoxanthin wurde in den Ausscheidungen eines Hundes nicht wieder gefunden. Nephritischer Kinderharn enthält reichlich Xanthin (bis 0.028 pCt. gegen 0.003 pCt. in der Norm).

Herter.

Ueber die Darstellung des Hämins von M. Schalfejew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1) 30—37). Wird die zur mikroskopischen Prüfung des Blutes übliche Methode von Teichmann zur Darstellung grösserer Mengen von Hämin-Krystallen angewandt, so erhält man nur wenig und nicht genügend reine Krystalle. Verfasser schlägt daher zu diesem Zwecke folgendes von ihm ausgearbeitete Verfahren vor, nach welchem aus 1 L Blut nicht weniger als 5 g Hämin und zwar in Krystallen von gleicher Form und Grösse erhalten werden. Zu 1 Volumen defibrinirten und durch Leinwand filtrirten Blutes werden 4 Volumen bis auf 80° erwärmten Eisessigs zugesetzt und, nachdem die Temperatur der Mischung auf 55—60° gesunken, wird wieder bis zu 80° erwärmt. Schon beim Abkühlen beginnt darauf die Ausscheidung der Krystalle, aber erst nach 10—12

Stunden muss die, immer mehr oder weniger gefärbte, Flüssigkeit abgehebert und die Krystalle mit dem Rest der Flüssigkeit in einen hohen Cylinder geworfen werden, in welchen dann 5—6 Volumen Wasser gegossen werden. Nach dem Absetzen der Krystalle wird das Wasser abgegossen, wieder erneuert, u. s. w., bis nach einigen Stunden das Auswaschen schon auf einem Filter beendigt werden kann und zwar zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether. Nach den von A. Lahorio ausgeführten Messungen krystallisirt das Hämin im triklinischen System und bildet gewöhnlich folgende Combinationen: OP(P); $\infty\bar{P}\infty$ (h); $\infty\breve{P}\infty$ (M); $\bar{P}\infty$ (t) oder: $\infty\breve{P}\infty$ (M); $\infty\bar{P}\infty$ (h); $\bar{P}\infty$ (t). Von besonderem Einfluss auf die Form der entstehenden Häminkrystalle ist das Mengenverhältniss, in welchem der Eisessig und das Blut genommen werden, und ausserdem die Temperatur.

Jaworn.

Ueber einen neuen Stoff des Blutplasmas von L. C. Wooldridge (*Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abth.* 1884, 313—315). Blut, welches kurz nach Injection von Pepton Hunden entzogen wird, gerinnt bekanntlich nicht und liefert beim Centrifugiren klares Plasma. Wird dieses auf 0° abgekühlt, so scheidet sich in mikroskopischen Kugeln eine schleimige Masse ab, welche allmählich Flocken bildet; wenn frisch gefällt, löst sie sich bei 30° wieder auf. Dieser Stoff quillt in 4proc. Chlornatriumlösung, ebenso in verdünnten Alkalien, welche ihn schliesslich lösen; er schrumpft in verdünnter Essigsäure oder Salzsäure und ähnelt dem schleimigen Körper, welcher nach Wooldridge aus Leucocyten erhältlich ist (l. c. 1881). Peptonplasma, welchem dieser Stoff entzogen ist, gerinnt nicht mehr unter dem Einfluss von Kohlensäure oder Wasser; solchem Plasma muss Fibrinferment oder Lecithin (l. c. 1883) zugefügt werden, um Gerinnung zu bewirken. — Durch Gerinnung von Peptonplasma erhaltenes Serum bringt neue Mengen Peptonplasma zur Gerinnung ohne Beihülfe von Kohlensäure. — In dem Plasma, welches durch Auffangen von Blut in 10procentiger Chlornatriumlösung gewonnen ist, findet sich ein Stoff, aus welchem bei Verdünnung mit Wasser unter Bildung von Gerinnseln Fibrinferment entsteht. Herter.

Ueber die Benutzung curarisirter Thiere zu Stoffwechseluntersuchungen von N. Zuntz (*Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abth.* 1884, 380—395). Stoffwechseluntersuchungen an Thieren werden häufig durch willkürliche Muskelbewegungen gestört, welche Kohlensäureproduktion und Sauerstoffverbrauch steigern. Verfasser empfiehlt daher, den Versuchsthieren subcutane Injectionen geeigneter Dosen von Curare zu machen, welches die Nervenendigungen der Muskeln lähmt. Er beschreibt eine Modification des von ihm und Röhrig (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 4, 57) angewandten Respirations-

apparates, welcher gestattet die Respiration der Thiere quantitativ zu verfolgen, während durch Einsenkung in ein Wasserbad von Körpertemperatur der Abkühlung vorgebeugt und mittelst des Lehmann-schen Vacuummotors künstliche Respiration unterhalten wird. In früheren Versuchen Zuntz's (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 12, 522, 1876) hatte sich eine Herabsetzung des respiratorischen Gaswechsels bei curarisirten Thieren gezeigt. Colasanti (*ebenda* 16, 157) fand, dass beim Durchleiten durch überlebende Muskeln curarisirtes Blut ebenso viel Sauerstoff abgiebt und Kohlensäure aufnimmt als unvergiftetes. Nach neueren Versuchen des Verfassers erleidet unter den gewählten Versuchsbedingungen der respiratorische Gaswechsel durch viele Stunden keine Aenderung; Glycosurie tritt nicht ein; auch Circulation und mittlerer Blutdruck bleiben annähernd constant; widersprechende Angaben anderer Autoren werden durch Anwendung anderer Curaresorten (vergl. Couty und de Lacerda, *Archives de physiol.* 12, 555, 697, 1880) und abweichender Versuchsverfahren erklärt.

Herter.

Neue Versuche über den Einfluss des Sauerstoffgehaltes der Einathmungsluft auf den Ablauf der Oxydationsprocesse im thierischen Organismus von G. Kempner (*Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abth.* 1884, 396—433). Fortsetzung früherer Versuche (*diese Berichte* XVI, 249), in welchen intacte Säugethiere bei Athmung von 13 bis 17 pCt. Sauerstoff haltenden Gasgemischen ausnahmslos eine Herabsetzung des Sauerstoffverbrauchs gezeigt hatten. Die neuen Versuche wurden mit Unterstützung von N. Zuntz mittelst eines von demselben construirten Apparates (siehe vorhergehendes Referat) angestellt, in der Regel an curarisirten Thieren bei künstlicher Respiration. Einige dieser Versuche wurden durch eine Wirkung des Curare gestört, welche unter stetigem Abfall der Sauerstoffaufnahme zum Tode führte. Die gelungenen Versuche liessen schon bei mässigem Sinken der Sauerstoffspannung in der Athmungsluft (auf 18.7 pCt.) eine Abnahme der Sauerstoffabsorption erkennen; die Schwankungen der Sauerstoffaufnahme gingen mit seltenen Ausnahmen den Schwankungen der Sauerstoffspannung parallel. Versuch III betraf ein unvergiftetes Kaninchen von 1010 g, welches spontan athmete; dasselbe verbrauchte nach der Reihe bei der Sauerstoffspannung von 14.6, 14.5, 11.8, 6.0, 17.0, 28.8 pCt. 10.0, 9.22, 9.30, 8.29, 10.86, 13.51 ccm pro Minute. Die übrigen Versuche betrafen curarisirte Thiere. In Versuch I wurden bei Einathmung von 22.0, 18.0, 20.0, 13.5 pCt. Sauerstoff 14.57, 12.88, 13.26, 7.48 ccm aufgenommen. Das Thier starb am Ende des Versuches; curarisirte Thiere erliegen dem Sauerstoffmangel eher als nicht vergiftete. In Versuch V wurden von einem 1950 g schweren Thiere bei 21.2 bis 25.2 pCt. Sauerstoffgehalt der Athmungsluft aufgenommen 22.90 bis 19.87 (im Mittel

21.09) ccm Sauerstoff, bei 18.7 pCt. dagegen nur 18.36, bei 15.3 pCt. 16.49 ccm. Ueber 21.2 pCt. hatte die wechselnde Spannung des Sauerstoffs keinen nachweisbaren Einfluss auf die Sauerstoffaufnahme, wie Kempner übereinstimmend mit de Saint-Martin und Lukjanow (*diese Berichte* XVII, 500) constatirte. Die Kohlensäureausscheidung, welche in zwei Versuchen an curarisirten Thieren mit künstlicher Respiration quantitativ bestimmt wurde, folgte hier den Schwankungen der Sauerstoffaufnahme mehr als in den Versuchen von Friedländer und Herter (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 3, 34; 1879). Letztere, welche die Respiration in sauerstoffarmer Luft bei spontan athmenden Kaninchen untersuchten, fanden auch bei stark herabgesetzter Sauerstoffaufnahme die Kohlensäureausscheidung wenig beeinflusst. Herter.

Physiologische und chemische Studien am Torpedo von Th. Weyl (*Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abtheil.* 1884, 316—324). Verfasser bestimmte das Alkoholextrakt im ruhenden elektrischen Organ und in dem nach Unterbindung der Blutgefässe elektrisch gereizten. In dem nach Herstellung des Alkoholextraktes in Siedehitze gewonnenen Wasserextrakte des Organs fand er nach der elektrischen Reizung gewöhnlich mehr festen Rückstand; dieser enthielt weniger Aschenbestandtheile und mehr Phosphorsäure, als wenn das Organ vorher geruht hatte. (die Aschenbestandtheile des Alkoholextraktes wurden nicht bestimmt). Das Wasserextrakt reagirte sauer, das ausgekochte Organ alkalisch. Vergl. Weyl und Zeitler, *diese Berichte* XV, 2629; Weyl l. c. XVII, 114. Herter.

Ueber die Hautathmung des Frosches von Ferd. Klug (*Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abtheil.* 1884, 183—190). Während bei den Säugethieren die von der Haut ausgeschiedene Kohlensäuremenge im Vergleich zu der durch die Lungen ausgeschiedenen eine verschwindend kleine ist, wird nach den Versuchen von Spallanzani (*Mémoires sur la respiration, trad. en français par Senebier, Genève an* XI, 1803, *p.* 71) und anderen Autoren beim Frosch der Hautathmung die grössere Bedeutung zugeschrieben. Diese Versuche lehrten, dass Frösche nach Exstirpation der Lungen noch mehrere Tage leben und dass unter diesen Umständen die Kohlensäureausscheidung nur um $^1/_3$ bis $^1/_2$ geringer wird. Verfasser bestimmte an unversehrten Thieren die Kohlensäuremenge, welche vom Kopf resp. vom vorderen Theil desselben mit den Nasenlöchern abgegeben wurde, und verglich damit die vom übrigen Körper abgegebene; durch eine in einer Kautschukplatte befindliche Oeffnung wurde der Kopf des Frosches hindurchgesteckt und so die getrennte Bestimmung ermöglicht. Es wurden abgegeben pro 100 g Thier in 24 Stunden vom

Kopf 53.6 bis 133.3 mg, vom übrigen Körper 190.2 bis 344.6 mg; das Verhältniss war 1 : 2.5 bis 4.4. Bei Thieren, bei denen in Folge der Durchschneidung beider Nervi vagi die Lungenathmung aufgehört hatte (*Centralbl. med. Wissensch.* 1881, No. 53), wurden abgegeben vom Kopf 17.5 bis 80.7, vom übrigen Körper 78.6 bis 219.8 mg; das Verhältnis (1 : 2.7 bis 4.46) war nur unerheblich geändert. Die Lungen sind also bei der Athmung des Frosches verhältnissmässig wenig betheiligt, wenigstens während der Wintermonate, in welche des Verfassers Versuche fielen und in welchen der Stoffwechsel verhältnissmässig gering ist.

Herter.

Berichtigung. In Betreff des Referats »Ueber die chemischen Veränderungen des Grünfutters u. s. w. von Cl. Richardson« S. 163 werde ich von berufenster Seite darauf aufmerksam gemacht, dass der Ausdruck »ensilage« durch Trockenfutter nicht richtig wiedergegeben ist, dass vielmehr, wie der Landwirth unter »Silo« nicht nur einen Speicher für trockene Aufbewahrung, sondern auch eine Grube zum sogenannten Einmiethen oder Einsäuern stark wässriger Futtermittel versteht, »ensilage« im vorliegenden Fall das Produkt der letzteren Procedur bedeutet und mithin durch »Sauerfutter« wiederzugeben ist.

Schotten.

Analytische Chemie.

Ueber eine dokimastische Bleiprobe auf nassem Wege von C. Roessler (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, p. 1—23). Storer hat zuerst ein Verfahren zum Probiren des Bleiglanzes auf nassem Wege angegeben, das auf der Abscheidung des Blei's durch Zink und Salzsäure beruhte. Der Bleischwamm sollte nach dem Auswaschen und Trocknen in einer Leuchtgasatmosphäre gewogen werden. Die Oxydirbarkeit des Bleischwamms u. s. w. geben hier leicht Veranlassung zu Fehlern, die der Verfasser dadurch zu vermeiden sucht, dass er den Schwamm mit einer zuvor gewogenen Menge Wood'schen Metalles legirt, so dass sich aus dem Gewichte der entstehenden Legirung unmittelbar die Menge des vorhandenen Blei's ergiebt. Erdige Substanzen können ohne Nachtheil für das Resultat beigemengt sein. Am einfachsten gestaltet sich das Verfahren, wenn ausser Blei keine anderen durch Zink fällbare oder durch Salzsäure nicht zersetzbare Schwefelverbindungen vorhanden sind. Das Erz wird dann

durch concentrirte Salzsäure zersetzt, das Blei unter Beobachtung einer Reihe von näher erörterten Vorsichtsmaassregeln durch Zink gefällt, und der Bleischwamm nach dem Abgiessen der sauren Lösung unter einer nur kleine Mengen von Salzsäure enthaltenden Wasserschicht mit dem Wood'schen Metall zusammengeschmolzen. Das geschmolzene Metallkorn wird kurz vor dem Erstarren in kaltes Wasser gegossen, getrocknet und gewogen. — Sind noch andere durch Zink fällbare Metalle oder nicht durch Salzsäure zersetzbare Schwefelverbindungen zugegen, so muss das Blei in Sulfat übergeführt werden und die Salze der anderen Metalle ausgewaschen werden. Ist Antimon zugegen, und hat man dasselbe neben Blei in salzsaurer Lösung, so kann man ersteres durch Verdunsten der Lösung und Glühen bis zur Verflüchtigung alles Antimonchlorids entfernen. Hat man das Blei als Sulfat neben Antimon, so bleibt nur der umständliche Weg der Extraction mit Natriumsulfhydrat. Ausführliche Beschreibung des Verfahrens und genügendes analytisches Beweismaterial für die Genauigkeit der Methode findet sich im Original. WIB.

Ueber einige Titrirungen mit Kaliumpermanganat von W. Lenz (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, p. 34—41). Versuche der Oxydation von Traubenzucker und Glycerin mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung zeigen, dass bei Anwendung einer $^1/_{100}$ norm. Kaliumpermanganatlösung die theoretisch zur vollständigen Oxydation erforderliche Menge niemals verbraucht wurde. Die Resultate schwanken mit der anfänglich zugesetzten Menge von Kaliumpermanganatlösung auch bei sonst ganz gleichen Bedingungen bedeutend. Während ferner der leichter oxydirbare Traubenzucker 54 pCt. der theoretisch zur völligen Oxydation erforderlichen Permanganatmenge erforderte, brauchte unter gleichen Verhältnissen das schwerer oxydirbare Glycerin nur 24 pCt. derselben. Es ist darnach offenbar (was auch Frankland schon ausgesprochen), dass unter diesen Bedingungen der Permanganatprocess zu einer Bestimmung organischer Substanzen (Wasseranalyse) nicht brauchbar ist. Mit Rücksicht auf die Methode zur quantitativen Bestimmung des Glycerins wurden Versuche mit concentrirteren Permanganatlösungen ($^1/_{10}$ norm.) in saurer Lösung ausgeführt, wobei mit der Menge des angewandten Oxydationsmittels schwankende, völlig unbrauchbare Resultate erhalten wurden. Brauchbarer erwies sich eine stark alkalische annähernd normale Permanganatlösung. Das Verhalten verdünnter alkalischer Lösungen dieses Oxydationsmittels soll baldigst näher erörtert werden. Um zur Titrirung brauchbare Oxalsäurelösungen jederzeit bei der Hand zu haben, wird empfohlen $^1/_{10}$ norm. Lösungen mit 1 pCt. Borsäure versetzt vorräthig zu halten und diese eventuell vor dem Versuch zu verdünnen. $^1/_{100}$ normale Lösungen wurden öfters sehr wenig haltbar erfunden. WIB.

Ueber die Trennung der Thonerde vom Eisenoxyd von P. Vignon (*Compt. rend.* 100, 638—639). Versetzt man eine Lösung von Eisenchlorid und Alaun mit einem grossen Ueberschuss concentrirten Trimethylamins, lässt die Fällung 24 Stunden absetzen, wäscht sie mit Trimethylamin und schliesslich auf dem Filter völlig aus, so enthält die Fällung alles Eisen. Wahrscheinlich lässt sich auch Chromoxyd, welches wie Thonerde in Trimethylamin löslich ist, in ähnlicher Weise vom Eisen trennen. Gabriel.

Ueber analytische Operationen und Apparate von R. Wollny (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, p. 47—56). Der Verfasser beschreibt eine Reihe von Apparaten zur Erleichterung des Filtrirens, der Extraction mit Hülfe von Flüssigkeiten und Dämpfen, deren Anordnung nur mit Hülfe der beigefügten Zeichnungen leicht verständlich ist, wesshalb hier auf die Originalabhandlung verwiesen werden muss. Will.

Ueber eine Modifikation des Schiff'schen Apparates zur volumetrischen Stickstoffbestimmung von L. Gattermann (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, p. 57—59). Nach der sonst so bequemen Schiff'schen Methode differirt der gefundene Stickstoffgehalt stets um mehrere Zehntel von dem der Theorie nach zu erwartenden, eine Thatsache, welche ihren Grund in der ungenauen Kenntnis der bei jeder neuen Bestimmung wechselnden Tension der Kalilauge hat. Deshalb fängt der Verfasser das Stickstoffgas in einem dem Schiff'schen vollkommen gleichen Apparat auf, führt es aber dann zur Messung in eine mit destillirtem Wasser gefüllte Messröhre über. Will.

Apparat zum Filtriren und Trocknen leicht oxydirbarer Niederschläge von Bachmeyer (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, p. 59—61). Der beschriebene, im Original durch Abbildung wiedergegebene Apparat ist nach demselben Princip, wie der Allihn'sche Trichter (*diese Berichte* XVIII, Ref. 5) construirt mit gleichzeitiger Vorrichtung zum Filtriren unter Druck. Derselbe kann von H. Mahlmann, Univers.-Laborat. Göttingen, bezogen werden. Will.

Zulkowsky's Azotometer modificirt von A. Gawalovsky (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, p. 61—63).

Ueber mikroskopische Reaktionen von K. Haushofer (*Sitzungsber. d. Wiss.* 1884, 690—694). Eine vortreffliche mikroskopische Reaktion auf Baryum gründet sich darauf, dass Baryumsulfat sich in siedender Schwefelsäure löst und beim Abkühlen in rectangulären Tafeln abgeschieden wird oder in Skeletten, welche aus diesen durch monströs beschleunigtes Wachsthum nach der Richtung der Diagonalen entstanden sind und vorzugsweise andreaskreuzförmige Gebilde darstellen. Die Auslöschungsrichtungen halbiren den Winkel zwischen den Armen des Kreuzes. Die Formen des Strontiansulfats sind stets

auf eine rhombische Tafel zurückführbar. Baryum neben Strontium lässt sich jedoch nach dieser Methode nicht nachweisen. Dies geschieht am besten durch Ueberführung des ersteren in Baryumchromat, das sehr charakteristische, denen des Sulfats ähnliche Krystallformen besitzt. — Zum Nachweis des Berylliums eignet sich das Berylliumplatinchlorid, welches scharf entwickelte quadratische und achtseitige Tafeln bildet, wenn Chlorberyllium mit Platinchlorid auf einem Objektglase verdunstet wird. — Chlor lässt sich erkennen durch Fällen mit Silbernitrat, Zufügung von Ammoniak und Verdunsten. Es bilden sich tesserale Krystalle von Chlorsilber, ausgezeichnet durch starkes Lichtbrechungsvermögen. Chrom kann identificirt werden nach dem Schmelzen der Probe mit Fluorkalium am Platindraht, Lösen in einem Tropfen Wasser und etwas Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat. Silberchromat bildet kleine rhombische Tafeln mit einem Winkel von 72°, zum Theil in sternförmigen Gebilden, von schwarzer oder bei dünnen Krystallen hyazinthrother Farbe, die jede Verwechselung ausschliessen. — Lithium wird unter dem Mikroskop am besten in Form des Lithiumphosphats (kreuzförmige Durchwachsungszwillinge), Magnesium ausser als Magnesiumammoniumphosphat auch in Form der verschiedenen Sulfate leicht erkannt. Mit concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossene Magnesiumverbindungen hinterlassen beim Eindampfen zerfliessliche 6seitige Tafeln von $MgH_2(SO_4)_2$, oder beim Erkalten einer Lösung in siedender concentrirter Schwefelsäure glänzende prismatische Krystalle mit schiefen Endflächen von $MgSO_4$, $3\,H_2SO_4$. — Molybdän wird als phosphormolybdänsaures Kalium, Titan als Titanfluorkalium $TiK_2F_6 + H_2O$ (monoklin), das unter dem Mikroskop seiner optischen Eigenschaften wegen mit Kieselfluorkalium nicht verwechselt werden kann. — Vanadium, für dessen Verbindungen bei seinem sparsamen Vorkommen eine mikroskopische Reaktion sehr wünschenswerth erscheint, kann in Form der Ammonium-, Kalium- und Thalliumsalze der Vanadinsäure nachgewiesen werden, (s. das Original), Wolfram in der Form des am leichtesten zu erhaltenden wolframsauren Calciums, das aus der in Wasser aufgenommenen Schmelze der Wolframprobe mit Kaliumnitrat mittelst Chlorcalciums in Form sehr kleiner würfelähnlicher Körperchen, quadratischen Tafeln und zugespitzten Prismen des tetragonalen Systems gefällt wird, welche aber erst bei 500facher Vergrösserung gut zu erkennen sind. Wm.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

Alfr. Feldmann in Bremen. Darstellung von Salmiakgeist oder hochprocentigem concentrirten Ammoniakwasser. (D. P. 31237 vom 28. August 1884.) Die rohe ammoniakalische Flüssigkeit wird nach der Kaustificirung mit Kalk nicht ohne weiteres bei Gegenwart des Kalkschlammes der Destillation unterworfen, sondern erst, nachdem dieser mit Hülfe von Filterpressen oder Centrifugen abgeschieden worden ist. Die Destillation geht dann leichter von statten und kann in einem continuirlich wirkenden Kolonnenapparat ausgeführt werden.

S. Gilchrist Thomas in London. Fabrikation von Phosphaten und Silicaten. (Engl. P. 1341, 1342, 1343 vom 12. Januar 1884.) Roheisen von hohem Phosphorgehalt (Ferrophosphor) wird auf Aetzkali oder Alkalicarbonat gegossen, und das Ganze wird auf dem basischen oder neutralen Herd eines Siemens-Gasofen oder in einem Convertor unter Luftzutritt auf hoher Temperatur gehalten, wobei ein Verlust an Alkali durch Verflüchtigung durch besondere Mittel verhindert wird. Die Schlacke besteht wesentlich aus Alkaliphosphat, die als Düngmittel oder zur Herstellung des krystallisirten Salzes benutzt wird.

Im Patent 1342 wird angegeben, dass das Alkali durch Kochsalz ersetzt werden kann. Die Reaktion wird erleichtert durch Zulass von überhitztem Dampf mit der Gebläseluft. Dabei wird Chlor, Salzsäure und Natriumphosphat erhalten. — Das Patent 1343 beschreibt die Anwendung dieser beiden Verfahren auf Siliciumeisen, wobei Chlor, Salzsäure und Alkalisilicat gewonnen wird.

S. C. Salisbury in New-York. Neuerungen in der Leuchtgasbereitung. (Engl. P. 9065 vom 17. Juni 1884.) Der Erfinder nimmt zwei Perioden in der Kohlendestillation an. Während der ersten destilliren die an Leuchtkraft reichsten Gase und wird die Hauptmasse des Theers condensirt. In dieser Zeit wird nun Wasserstoffgas, welches durch Zersetzung von Dampf mittelst erhitzter Eisenabfälle erzeugt wird, durch die hintere Wand in die Retorte geleitet. Dieser Wasserstoff bildet mit Kohlenwasserstoffen, die sonst in den Theer übergehen würden, Leuchtgase. Wenn am Ende der Destillation Gase von armer Beschaffenheit entwickelt werden, so werden dieselben durch Einleiten von Kohlenwasserstoffdämpfen in die Retorte angereichert.

Mich. Cahen in Brüssel. **Verfahren um Kalk aus Phosphaten zu lösen und eine kaustische Lösung als Ersatz für Soda unter Anreicherung der Rückstände zu bilden.** (Engl. P. 11336 vom 16. August 1884.) Natürliches Kalkphosphat wird zur Austreibung der Kohlensäure erhitzt; dann wird der Kalk gelöscht, und die Masse wird mit Chlorcalciumlösung gekocht, welche den Kalk auflöst. Während fast reines Calciumphosphat zurückbleibt, soll die Lösung, welche auf 2 Theile Chlorcalcium 3 Theile Kalk enthalten kann, in vielen Industrien an Stelle von Soda gebraucht werden.

Ewer und Pick in Berlin. **Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Condensation von tetraalkylirten Diamidobenzophenonen mit Phenolen und zur Umwandlung dieser Farbstoffe in rein basische.** (D. P. 31321 vom 21. August 1884.) Die neuen Farbstoffe sind nach dem Typus $HO.C\begin{cases}RN(R_1)_2\\RN(R_1)_2\\R.OH\end{cases}$ zusammengesetzt. Die Carbinolgruppe ist also vereinigt mit zwei tertiären Aminen und einem Phenol. In Folge dessen haben diese Körper sowohl saure als auch basische Eigenschaften, lösen sich in Ammonik und auch in Salzsäure.

Die Farbstoffe entstehen durch Einwirkung von Benzophenonchlorid auf ein Phenol, oder auch durch Condensation eines Amidobenzophenonsalzes mit dem Phenol. Die Hydroxylgruppe kann durch Einwirkung von Aminen in die Amidogruppe umgewandelt werden, so dass dann Farbstoffe von rein basischem Charakter (Pararosanilinderivate) entstehen. Ferner können Sulfosäuren derselben dargestellt werden.

Beispiel: 20 kg Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid werden mit 6 kg Phenol und 10 kg Chlorzink auf 110° erhitzt. Die Schmelze wird durch kaltes Wasser vom überschüssigen Chlorzink befreit, dann in heissem Wasser gelöst und der Farbstoff ausgesalzen. Derselbe wird in Spiritus gelöst, aus der Lösung Zink durch Soda ausgefällt und aus dem Filtrat der Farbstoff durch Kochsalz ausgeschieden. Derselbe färbt rothviolett. — Durch Combination von Tetraäthyldiamidobenzophenon mit Resorcin erhält man einen blauvioletten Farbstoff u. s. w.

Eldridge Atwood in Brooklyn. **Verfahren zur Reinigung von geschmolzenem Eisen mittelst Bleiamalgams.** (D. P. 30951 vom 10. September 1884.) Zu dem geschmolzenen Eisen wird das bis auf etwa 160° erhitzte Bleiamalgam hinzugefügt. Das Amalgam vertheilt sich gleichmässig durch die ganze Masse, wodurch Unreinigkeiten abgetrieben werden sollen.

Société des Aciéries de Longwy in Longwy (Meurthe und Moselle). **Herstellung von manganhaltigem Coks.**

(D. P. 30545 vom 14. Mai 1884.) Steinkohlen werden mit manganhaltigem Erz vermischt. Diese Mischung wird im Coksofen vercokt. Bei der Verwendung der auf diese Weise erhaltenen Coks im Hoch- oder Cupolofen soll die Asche genügend basisch werden, um auch jede Spur des Schwefels mit Sicherheit aus dem Roheisen zu entfernen.

P. Giacoso in Turin. Bereitung von Chinin und Chinaalkaloiden. (Engl. P. 1472 vom 15. Januar 1884.) Giacoso hat entdeckt, dass die Chinaalkaloide in Pflanzen des Genus *Artemisia* vorkommen, besonders in *Artemisia Abrotanum Linn.* Die frischen oder getrockneten Pflanzen werden zerkleinert und mit verdünnter Schwefelsäure digerirt. Die Auszüge werden durch eine Base gefällt, und aus dem Niederschlag werden die Alkaloide durch Petroleumäther oder Alkohol oder dergleichen extrahirt und durch Auflösen in Säure und Fällen weiter gereinigt.

C. E. Bell in Durham. Neuerungen an Coksöfen. (Engl. P. 443 vom 2. Januar 1884.) Die Seitenwände der Verkokungskammern sind nicht ununterbrochen aufgebaut, sondern durchbrochen und mit Zügen in Verbindung, durch welche mit Hülfe von Exhaustoren die Destillationsprodukte abgesaugt und nach den Scrubbern geführt werden können. Zugleich können auch am Boden des Ofens Abzugsöffnungen vorhanden sein, wie bei dem Jameson-Verfahren.

H. Deininger in Berlin. Verfahren zur Rectification von Rohspiritus. (D. P. 30843 vom 24. Juli 1884.) Der Spiritus wird in Dampfform mit einer Glycerin enthaltenden Lösung von Bleioxyd oder Bleisuperoxyd in Alkali behandelt. Hierbei sollen die den Aethylalkohol begleitenden homologen Alkohole: Amyl-, Butyl-Alkohol u. dgl. in Folge von Oxydation durch das Bleisuperoxyd oder Bleioxyd in die Salze der zugehörigen Fettsäuren: Valeriansäure, Buttersäure u. s. w. umgewandelt werden und als solche zurückbleiben. Die Kalilauge hält andere vom Spiritusdampf mitgerissene Gährungsprodukte, Fett u. s. w. zurück. Die letzten Spuren der letzteren, sowie ein bitterer Geschmack werden den Spiritusdämpfen durch Aetzkalk oder Magnesia und Kohle entzogen.

A. Bang und A. Ruffin in Paris. Verfahren und Apparat zur Entfuselung von Rohspiritus. (D. P. 30902 vom 5. August 1884.) Man verdünnt den Rohspiritus auf 50 pCt. und schüttelt ihn wiederholt mit reinem, durch concentrirte oder rauchende Schwefelsäure gereinigten Petroleumäther aus, welcher hierbei die Fuselöle und den Aldehyd aufnimmt und von denselben durch Waschen mit Schwefelsäure wieder getrennt und auf's Neue benutzt werden kann.

Der im Grossen zu verwendende Apparat besteht aus dem Spiritusbehälter mit einem Glasballon-Aufsatze oder Schaugläsern und einem Siebrohre am Boden und aus vier Reinigungsgefässen für den zum Ausschütteln benutzten Petroleumäther, hohen Cylindern, welche sämmtlich durch Rohre vom oberen Theile eines Cylinders zum unteren Theile des nächstfolgenden verbunden sind, und von denen drei, ähnlich einer Colonne, gelochte Schalen zur Aufnahme der Reinigungsmittel enthalten. Der erste Cylinder enthält Wasser zum Zurückhalten von etwa mitgeführtem Spiritus, der zweite Chlorcalcium oder eine gesättigte Lösung desselben zur Absorption des Wassers, der dritte Schwefelsäure zur Entfernung der Fuselöle und des Aldehyds, der vierte Kalk oder Marmor zur Beseitigung der etwa mitgerissenen Schwefelsäure. Der Petroleumäther wird continuirlich mittelst einer Circulationspumpe und des erwähnten Siebrohres in feiner Vertheilung durch den Rohspiritusbehälter getrieben und fliesst, mit Verunreinigungen beladen, aus dem oberen Theile desselben nacheinander durch sämmtliche Reinigungsgefässe, um dann in gereinigtem Zustande zur Circulationspumpe zurückzukehren und in derselben Weise unausgesetzt auf's Neue den Rohspiritus zu passiren, bis die vollständige Entfuselung erreicht ist.

T. S. Nowall in Boston. Fabrikation von Milchsäure. (Engl. P. 5780 vom 18. December 1883.) Das Patent betrifft die Erzeugung von Milchsäure und die Herstellung eines Mordants, welches als wesentlichen Bestandtheil Milchsäure enthält. Eine stärkemehlhaltige Substanz wird mit Wasser auf 40 bis 45° erwärmt. Dann wird eine Flüssigkeit, welche Milchsäure-Ferment enthält und kohlensaurer Kalk zur Bindung der Milchsäure zugesetzt. Der durch die Gährung erhaltene neutrale milchsaure Kalk wird in heissem Wasser gelöst und das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt, so dass sich das saure Lactat bildet. Durch Concentriren und Abkühlen unter 7° scheiden sich Krystalle aus. Durch Vermeidung jeder Bewegung bei der Gährung soll die Bildung von Buttersäure verhindert werden. Zur Herstellung der Beize werden 4 Theile Milchsäure mit 1 Theil Oxalsäure vermischt. Dieselbe soll besonders in der Färberei thierischer Fasern dienen und die Weinsäurebeize ersetzen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Anwendung des Gesetzes der Densitätszahlen auf die Lösungen und speciell auf die wässrigen Lösungen von J. A. Groshans (*Rec. trav. chim. des Pays-bas* IV, 1). Die Abhandlung enthält theoretische Betrachtungen über die Dichtigkeit der Lösungen, welchen die dem Verfasser eigenthümlichen Anschauungen zu Grunde liegen (*diese Berichte* XVII, Ref. 371). Horstmann.

Die Dichte gesättigter Lösungen fester Körper in Wasser bei verschiedenen Temperaturen von J. L. Andreae (*Journ. pr. Chem.* N. F. XXX, 305). Ueber die Dichte der Lösungen im Zustande der Sättigung liegen bisher nur wenige Beobachtungen vor. Der Verfasser beschreibt zwei Untersuchungsmethoden und theilt die Resultate seiner Messungen an Lösungen von Kochsalz mit. Die Genauigkeit beider Methoden wird durch die treffliche Uebereinstimmung der Resultate garantirt. Es zeigte sich, dass die Dichte gesättigter Kochsalzlösungen mit steigender Temperatur abnimmt und zwar zwischen 15 und 80° sehr nahe proportional mit der Temperatur. Denkt man sich das Volum des Lösungswassers unverändert, so ergeben sich für das Volum des gelösten Salzes in der gesättigten Lösung zunehmende Werthe, welche sich in höherer Temperatur einer constanten Grenze zu nähern scheinen. Horstmann.

Ueber eine Methode zur Bestimmung der Dichte in Wasser löslicher fester Körper von J. L. Andreae (*Journ. pr. Chem.* N. F. XXX, 312). Die Dichte löslicher Körper wird vermittelst einer gesättigten Lösung derselben bestimmt. Die Einzelheiten der Methode sind näher beschrieben. Horstmann.

Molecularsphäre und Molecularstructur von Wilhelm Bachmeyer (*Chem. Centralblatt* XVI, 209). Verfasser nimmt die in der Ebene des Papiers gezeichneten Constitutionsformeln als wirkliches Abbild der räumlichen Anordnung der Atome und versucht danach die Grösse der Molekularvolume zu beurtheilen. Horstmann.

Eutexie von Thomas Turner (*Chem. News* LI, 133). Mit dem Namen »Eutexie« hat Guthrie die Erscheinung bezeichnet, dass eine Mischung zweier Stoffe nach einem bestimmten Verhältnisse leichter schmilzt, als die beiden Gemengtheile für sich oder in beliebigem anderem Verhältnisse gemischt. Verfasser giebt einen kurzen Ueberblick über die hierhergehörigen Thatsachen und deutet an, wie er sich dieselben zu erklären versucht. Horstmann.

Ueber die Bromsubstitutionsprodukte der mehrbasischen Phenole von Berthelot und Werner (*Compt. rend.* 100, 688). Die Einwirkung von $3\,Br_2$ auf je ein Molekulargew. der betreffenden Phenole in wässriger Lösung, wenn dabei Tribromsubstitutionsprodukte in festem Zustande gebildet wurden, ergab folgende Wärmewerthe:

Phenol	68.45 Cal.
Resorcin (Schmp. 110°)	64.16 »
Orcin (Schmp. 58°) . .	61.90 »
Phloroglucin	61.83 »

Die erste Zahl für das gewöhnliche Phenol ist zur Vergleichung nach früheren Bestimmungen (*diese Berichte* XVII, Ref. 298) hier beigesetzt. — Die Untersuchung wurde noch auf einige andere mehrwerthige Phenole ausgedehnt; doch blieben die Resultate unsicher. Die Erscheinungen sollen noch näher aufgeklärt werden. Als vorläufiges Resultat mag angeführt sein, dass das Pyrocatechin und namentlich das Hydrochinon sich anders verhalten als das isomere Resorcin. Die Einwirkung des Broms auf Pyrocatechin entwickelt beträchtlich weniger Wärme, und aus dem Hydrochinon entsteht kein Substitutionsprodukt, sondern der Hauptsache nach Chinon. Der Uebergang des Hydrochinons in Chinon durch Abspaltung von H_2 würde nach den beobachteten Wärmewerthen etwa 43 Cal. absorbiren. Zum Vergleiche wird hinzugefügt, dass bei dem entsprechenden Uebergang des Aethylalkohols in Aldehyd nur 28 Cal. verbraucht würden. Horstmann.

Substitution des Phenolwasserstoffes durch Brom; Tribromphenolbrom von E. Werner (*Compt. rend.* 100, 6799). Wenn man Phenol in wässriger Lösung mit überschüssigem Brom behandelt, so wird bekanntlich, nachdem sich das Tribromphenol gebildet hat, auch der Wasserstoff des Hydroxyls durch Brom ersetzt und es entsteht die Verbindung $C_6H_2Br_3OBr$, das Tribromphenolbrom. Den Wärmewerth dieser Substitution hat Verfasser gemessen. Stellt man das Resultat mit früher erhaltenen Daten (*diese Berichte* XVII, Ref. 272) zusammen, so ergiebt sich folgendes:

$(C_6H_6OAq,\ Br_2Aq)$ . . .	26.3 Cal.
$(C_6H_6OAq,\ 2Br_2Aq)$ . . .	46.3 »
$(C_6H_6OAq,\ 3Br_2Aq)$ . . .	68.4 »
$(C_6H_6OAq,\ 4Br_2Aq)$ . . .	73.7 »

Während also die Substitution der drei Wasserstoffatome des Benzolkerns im Durchschnitt etwa 22.8 Cal. entwickelt, werden bei der Substitution des Hydroxylwasserstoffs nur 5.3 Cal. frei. Damit correspondirt das chemische Verhalten. Das letzte Brom lässt sich leicht wieder entfernen. Der Verfasser hat beobachtet, dass bei dem Zusammentreffen der Verbindung mit Jodkalium Jod ausgeschieden wird, indem sich gleichzeitig Bromkalium und Tribromphenolkalium bilden nach der Gleichung:

$$C_6H_2Br_4O + 2KJ = J_2 + KBr + C_6H_2Br_3KO.$$

Horstmann.

Thermochemische Untersuchung des Ammoniumfluorsilikates von Ch. Truchot *(Compt. rend.* 100, 794). Die vorliegende Arbeit schliesst sich an frühere Untersuchungen (*diese Berichte* XVII, 297) über die Fluorsiliciumverbindungen von Kalium, Natrium und Lithium an und ist in entsprechender Weise durchgeführt. Mit Fluorammonium in wässeriger Lösung bildet das Fluorsilicium gelöstes Ammoniumfluorsilikat: $(SiFl_4, NH_4FlAq) = 31{,}2$ Cal. — In wässeriges Ammoniak geleitet, zersetzt sich das Fluorsilicium wie mit Natron oder Lithion unter Abscheidung von Kieselsäure und Bildung von Ammoniumfluorid: $(SiFl_4, 4NH_3Aq) = 59.5$ Cal. — Wird Fluorsiliciumwasserstoffsäure in wässeriger Lösung mit der äquivalenten Menge Ammoniak zusammengebracht, so entsteht durch Neutralisation das Ammoniumfluorsilikat: $SiFl_6H_2Aq, 2NH_3Aq) = 27.2$ Cal. — Bei Ueberschuss von Ammoniak findet wieder Zersetzung in Kieselsäure und Ammoniumfluorid statt. Das Ammoniak verhält sich demnach wie das Natron.

Die Lösungswärme des festen Ammoniumfluorsilikates beträgt: $(SiFl_6N_2H_6, Aq) = -8.4$ Cal.

Horstmann.

Ueber die Zersetzung der Salze durch das Wasser von H. Le Chatelier *(Compt. rend.* 100, 737). Aus allgemeinen Principien folgert der Verfasser: 1) dass die Menge der freien Säure, welche die Zersetzung eines gelösten Salzes durch das Wasser aufzuhalten vermag, mit der Menge des vorhandenen Salzes unbegrenzt wachsen muss, und 2) dass die Zersetzung des Salzes durch Erhöhung der Temperatur vermehrt oder vermindert wird, je nachdem die Zersetzung endothermisch oder exothermisch ist. Zur Prüfung dieser Sätze wurden Versuche mit Quecksilbersulfat und mit Antimontrichlorid angestellt. Die erstere Folgerung bestätigte sich unmittelbar an beiden Salzen. Hinsichtlich der zweiten Folgerung unterscheiden sich dieselben, insofern bei der Zersetzung des Quecksilbersalzes eine beträchtliche Wärmemenge absorbirt wird, während die Zersetzung des Antimonchlorides unter geringer Wärmeentwickelung vor sich geht. Dem entsprechend fand sich die Zersetzung des Quecksilber-

salzes in höherer Temperatur vermehrt, die des Antimonchlorides dagegen vermindert. — Die Zusammensetzung der untersuchten Lösungen wurde durch Titration in näher beschriebener Weise bestimmt.

Horstmann.

Bildungswärme des Glyoxal-Ammoniumbisulfites von de Forcrand (*Compt. Rend.* 100, 748). Die Auflösung des Glyoxal-Ammoniumbisulfites in Wasser entwickelt 10.91 Cal., und die Bildung der Verbindung in wässeriger Lösung aus Glyoxal und Ammoniumsalz ca. 14.22 Cal. Die Vergleichung dieser Zahlen mit den entsprechenden Werthen, welche früher (*diese Berichte* XVII, Ref. 192, 343) für die Natrium-, Kalium- und Baryumsalze gefunden wurden, bietet kein allgemeineres Interesse.

Horstmann.

Reaktion des Broms auf die Chlorüre und auf Chlorwasserstoff. Neue Klasse von Perbromüren von Berthelot (*Compt. rend.* 100, 761). Verfasser beobachtete, dass eine concentrirte Lösung von Chlorwasserstoff beträchtlich mehr Brom lösen kann, als reines Wasser. Bei einem Versuche nahmen 100 ccm einer Säure von dem spec. Gew. 1.153 bei 12° nach einigem Schütteln 36.4 g Brom auf, während 100 ccm Wasser nur 3.2 g lösen können. Die resultirende Lösung enthielt die Bestandtheile ungefähr in dem Verhältnisse 2HCl : Br. — Die Auflösung des Broms in der Chlorwasserstofflösung erfolgte ferner unter grösserer Wärmeentwickelung, als in reinem Wasser. Die gemessene Lösungswärme für ein Brom betrug 0.95 statt 0.59 Cal. — Dieselben Erscheinungen zeigen sich weniger deutlich auch bei verdünnteren Lösungen des Chlorwasserstoffs. Der Verfasser schliesst aus diesen Thatsachen, dass das Brom mit Chlorwasserstoff ein Perbromür bilde, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $HCl + Br_2$. Diese Verbindung unterliegt jedoch in der Lösung der Dissociation; sie kann vollständig zerlegt werden durch Entfernung des überschüssigen Broms. In der That wird durch einen Strom kalter Luft nach und nach alles freie Halogen aus der Lösung hinweggeführt, so dass dieselbe keine Wirkung mehr auf Jodkaliumlösung ausübt. Alsdann bleibt aber immer noch eine kleine Menge Brom in der Lösung. Man überzeugt sich davon durch Ausfällen mit Silbernitrat. Es sind ein bis zwei Hundertel Aequivalent des Chlors durch Brom aus dem Chlorwasserstoff verdrängt worden.

In ähnlicher Weise verhalten sich Lösungen von Strontium- oder Baryumchlorid. Dieselben nehmen unter Wärmeentwickelung Brom (oder auch Jod) auf, in grösserer Menge als reines Wasser. Es sollen sich nach Berthelot auch hierbei Perbromide bilden, welche in der Lösung partiell zersetzt sind. Durch einen Luftstrom kann das überschüssige Halogen entfernt werden und alsdann zeigt sich wieder, dass ein kleiner Theil des Chlors durch Brom verdrängt worden ist.

Eine solche Verdrängung bis zu zwei Hundertel Aequivalent etwa findet auch statt, wenn man in Wasser suspendirtes Chlorsilber mit Brom in Berührung bringt.

Die Verdrängung des Chlors durch Brom aus den Chloriden ist an sich bekanntlich endothermisch. Sie kann daher nach Berthelot's Grundsätzen nur indirekt zu Stande kommen unter Mitwirkung anderer exothermischer Reaktionen, so dass im Ganzen Wärme entwickelt wird. In dem gegenwärtigen Falle zieht Berthelot hauptsächlich die erwähnten Perbromüre zur Erklärung heran. Er geht jedoch auf den Mechanismus der Reaktionen nicht näher ein, sondern erklärt einfach, dass dem Principe der grössten Arbeit thatsächlich genügt sei, da die direkte Beobachtung lehre, dass die Einwirkung des Broms auf die betreffenden Lösungen im Ganzen stets unter Wärmeentwickelung stattfinde. Auf diesen Standpunkt des Herrn Berthelot werden sich indessen Andere kaum begeben wollen.

Horstmann.

Ueber den Gefrierpunkt der Salzlösungen von F. M. Raoult (*Ann. chim. phys.* IV, 401) vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 400.

Ueber capillare Gasabsorption von R. W. Bunsen (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XXIV, 321). Bunsen hatte vor Kurzem (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XX, 545) im Widerspruch mit den bisher geltenden Anschauungen beobachtet, dass eine Glasoberfläche während sehr langer Zeit continuirlich mehr und mehr Kohlensäure auf sich verdichten kann. Die Verdichtung erfolgte zwar mit stetig abnehmender Geschwindigkeit, aber bei einem lange fortgesetzten Versuche war dieselbe nach drei Jahren noch wahrzunehmen. Die verwendeten Glasfäden, deren Oberfläche ungefähr 13.6 qm betrug, hatten im ersten Jahre 42.9, im zweiten Jahre 15.0 und im dritten Jahre noch immer 12.0 ccm gasförmiger Kohlensäure in verdichtetem Zustande auf sich angehäuft. Dabei zeigte sich ferner, dass in erhöhter Temperatur die Verdichtung mit grösserer Geschwindigkeit vor sich ging, und dass Druckverminderung keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit hat, auch keine Loslösung der einmal verdichteten Gasmengen veranlasst.

Andere Forscher hatten bei ihren Untersuchungen über die Gasverdichtung an der Oberfläche fester Körper stets angenommen, dass dabei nach kurzer Zeit ein Gleichgewichtszustand sich herstelle, und gegen die erwähnten Bunsen'schen Versuche wurde der Verdacht laut, dass Kohlensäure nicht nur durch Absorption, sondern auch noch auf anderem Wege verschwunden sei. H. Kayser (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XXI, 495; XXIII, 416) vermuthete eine Diffusion der Kohlensäure durch die mit Fett gedichteten Schliffstellen des Apparates. Aber Bunsen bemerkte dagegen (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XXII, 145), dass im Laufe der angeführten Versuchsreihe mehrmals neue

Mengen Kohlensäure in den Apparat eingefüllt worden seien und dass dadurch das Verschwinden der Kohlensäure nicht beschleunigt worden sei, wie es doch hätte sein müssen, wenn Diffusion im Spiele gewesen wäre. Ueberdies wiederholte Bunsen den Versuch in einem Apparate ohne Schliffverbindungen und fand dasselbe Resultat. — An eine chemische Einwirkung der Kohlensäure auf das Glas konnte nach den bekannten Erfahrungen kaum gedacht werden (vergl. indessen die Notiz von Pfaundler, über welche weiter unten referirt ist). Bunsen selbst glaubte zur Erklärung annehmen zu dürfen, dass die Kohlensäure allmählich in die Poren des Glases eindringe, welche Annahme freilich ebenfalls mit anderen Erfahrungen im Widerspruch steht. Er wies aber schon in seiner ersten Mittheilung auch darauf hin, dass möglicherweise Bestandtheile der atmosphärischen Luft, welche an den benutzten Glasflächen noch hafteten, bei der Erscheinung betheiligt sein könnten, und in der jetzt vorliegenden Abhandlung wird nachgewiesen, dass in der That das unter gewöhnlichen Umständen getrocknete Glas noch mit einer dünnen Wasserschicht bedeckt ist, und dass diese Wasserschicht die lang andauernde Verdichtung der Kohlensäure verursacht.

Die Versuche zeigten zunächst, dass die Glasoberfläche das Wasser um so hartnäckiger festhält, je dünner sie von demselben bedeckt ist. In einem Luftstrom von constanter Temperatur erfolgt die Verdunstung der capillaren Wasserschichten sehr langsam und hört unter allmählicher Abnahme zuletzt ganz oder fast ganz auf. Neue Wassermengen werden aber wieder hinweggenommen, wenn die Temperatur des trockenen Luftstromes erhöht wird. Eine Parthie Glasfäden, welche 22.4 g wog und eine Oberfläche von 2.11 qm besass, verlor nach 63 stündigem Verweilen in einem völlig trockenen Luftstrome bei 23° keine merklichen Wassermengen mehr. Bei 215° konnten aber noch 10.7 mg, bei 415° noch weitere 8.8 mg und bei 503° nochmals 2.8 mg Wasser durch den Luftstrom weggeführt, aufgefangen und gewogen werden. Bunsen schliesst daraus, dass die Capillaranziehung auf das Wasser um so grösser wird, je näher man der Oberfläche des Glases kommt. In Folge dessen kann bei dünneren Schichten diese Anziehung der grösseren Dampfspannung in höherer Temperatur das Gleichgewicht halten und die Verdampfung verhindern. Nimmt man an, dass bei 503° kein Wasser mehr auf dem Glase haften blieb, so ergiebt sich, dass die Glasoberfläche bei 23° mit einer Wasserschicht von 0.0000101 mm Höhe, und bei 215° mit einer solchen von 0.000006 mm Höhe bedeckt war. Die Dampfspannung des Wassers beträgt aber bei 23° 0.027 m und bei 215° 20.7 m. In demselben enormen Verhältnisse würde also der Capillardruck zunehmen, wenn die Höhe der Wasser-

schicht nach den angeführten Zahlen auf die Hälfte etwa verkleinert wird.

Eine solche Wasserschicht nun befand sich noch auf den Glasfäden, welche bei den früheren Versuchen Bunsen's gedient hatten, und von dieser Wasserschicht sind nach Bunsen's Auffassung die allmählich verschwundenen Kohlensäuremengen unter dem Einfluss des Capillardruckes absorbirt worden. Die lange Dauer der Erscheinung entspricht der Erfahrung, dass jede Gasabsorption in ruhenden Flüssigkeiten nur sehr langsam vor sich geht. Auch erklärt sich unmittelbar, dass die Absorption durch Druckschwankungen nicht beeinflusst wird, da die Grösse dieser Schwankungen gegen den gesammten wirksamen Capillardruck verschwindend klein erscheint.

Die Richtigkeit dieser Auffassung wurde von Bunsen durch eine Reihe von Versuchen bestätigt. Er zeigte, dass eine möglichst von Wasser befreite Glasoberfläche keine andauernde Condensation der Kohlensäure veranlassen kann. Eine Parthie Glasfäden, die bei 500° getrocknet waren, mit einer Oberfläche von 4.67 qm, hatte nach acht Tagen trockene Kohlensäure nicht in merklicher Menge aufgenommen. Als man nun in einem Glaskügelchen 0.0226 g Wasser in den Apparat brachte, wurde dieses innerhalb 24 Stunden vollständig von den Glasfäden aufgenommen, und gleichzeitig verschwanden 23.8 cbcm Kohlensäure. Die Gasabsorption dauerte danach noch bis zum 33. Tage, wo im Ganzen 48.7 cbcm Gas verschwunden waren. Das Wasser hatte nach dieser Zeit unter dem Einflusse der Capillarkräfte das 2155fache seines Volums an Kohlensäure aufgenommen, während dasselbe unter gewöhnlichen Umständen nur etwa einmal sein Volumen zu absorbiren vermag.

Bei den älteren Versuchen Bunsen's war die Wasserschicht auf den benutzten Glasfäden viel dicker, aber trotzdem hatten dieselben, auf gleich grosse Oberfläche berechnet, nach drei Jahren nicht mehr als 25.4 cbcm Kohlensäure aufgenommen. Das Wasser war also selbst nach diesem langen Zeitraume noch nicht mit Kohlensäure gesättigt. Dies erklärt sich dadurch, dass an der Oberfläche der dickeren Schicht die Absorption unter sehr viel kleinerem Capillardrucke vor sich geht. Wurde in dem vorher erwähnten Versuche eine weitere kleine Wassermenge in den Apparat gebracht, so verschwand auch eine neue Menge Kohlensäure, aber verhältnissmässig weniger und viel langsamer als in dem ersten Falle. Entfernte man dagegen einen Theil des Wassers durch hinlängliches Erhitzen, so beobachtete man danach raschere Absorption, weil die absorbirende Oberfläche des Wassers jetzt der Glasoberfläche näher gerückt und in Folge dessen unter einen grösseren Capillardruck gebracht war. Aus diesem Umstande erklärt sich der beschleunigende Einfluss erhöhter Temperatur, welcher schon bei den früheren Versuchen sich gezeigt hatte.

Erhitzt man so weit, dass alles Wasser sich von dem Glase loslösen kann (bis auf 500°), so erscheint auch die gesammte Menge der absorbirten Kohlensäure wieder in gasförmigem Zustande, wodurch überzeugend nachgewiesen ist, dass die Condensation durch die capillare Wasserschicht bedingt war, und nicht durch chemische Einwirkung des Glases.

Schliesslich deutet Bunsen noch an, dass die capillare Gasabsorption, die er aufgefunden, in der Natur eine hervorragende und eingreifende Rolle spielen müsse.

Horstmann.

Ueber die Dissociation des Untersalpetersäuredampfes von Ed. und Lad. Natanson (*Ann. Phys. Ch.* N. F. XXIV, 454). Die Verfasser haben das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen und gleichzeitig die Dampfdichte des Untersalpetersäuredampfes unter veränderlichem Drucke bei constanter Temperatur untersucht. Das Verhältniss der specifischen Wärmen wurde nach der Kundt'schen Methode vermittelst der Staubfiguren in einer Wellenröhre bestimmt. Zur Messung der Dampfdichte diente den Verfassern ein eigenthümlicher sehr sinnreich erdachter Apparat. Der Dampf wurde in einem abgeschlossenen Raume entwickelt, welcher, nachdem sich das Dissociationsgleichgewicht hergestellt hatte, mit einem zweiten Raume in Verbindung gesetzt werden konnte. In diesem zweiten Raume befand sich Luft unter annähernd demselben Drucke, der voraussichtlich in dem Dampfe herrschen musste. Der kleine Druckunterschied glich sich in einem engen Rohre aus, ohne merkliche Störung durch Diffusion, und danach konnte der Druck auf der Seite der Luft an einem Quecksilbermanometer gemessen werden. Aus diesem Drucke, aus dem Drucke der Luft für sich allein, aus dem bekannten Rauminhalte der Theile des Apparates und dem Gewichte des Dampfes kann die Dichte berechnet werden. Die Methode eignet sich vorzüglich zur Untersuchung dissociationsfähiger Dämpfe, besonders wenn dieselben Quecksilber angreifen. Die Details der Versuchsanordnung, die Berechnung der Versuche und die einzelnen Zahlenresultate möge man in dem Originale nachsehen. Die Beobachtungen sind in der Nähe von 21° ausgeführt unter Drucken zwischen 43 und 640 mm. Die Dampfdichte nimmt in diesem Intervall mit wachsendem Drucke von 2.024 auf 2.762 zu, und gleichzeitig vermindert sich das Verhältniss der specifischen Wärmen von 1.274 auf 1.172. Der Untersalpetersäuredampf verhält sich demnach gerade entgegengesetzt wie Kohlensäure, Stickoxydul, Ammoniak oder Aethylen, bei welchen nach den Untersuchungen von Wüllner das Verhältniss der specifischen Wärmen mit zunehmender Dichte wächst. Dieses Verhältniss ändert sich bei dem Untersalpetersäuredampfe gerade so, wie man erwarten muss, wenn unter geringerem Drucke durch Zersetzung Moleküle mit kleinerer

Atomzahl entstehen. Denn für Gase mit dreiatomigen Molekülen wurde jenes Verhältniss im Durchschnitt gleich 1.29 gefunden, für Gase mit mehr Atomen im Molekül aber kleiner. Die Verfasser sehen darin eine neue Bestätigung der herrschenden Ansicht, dass die Aenderung der Dichte des Untersalpetersäuredampfes auf einer Dissociation von N_2O_4 in NO_2 beruhe. Horstmann.

Ueber die Einwirkung stark comprimirter Kohlensäure auf Glas unter dem Einfluss von Licht von L. Pfaundler (*Ann. Phys. Ch.* N. F. XXIV, 493). Verfasser hat gelegentlich gefunden, dass Kohlendioxyd unter Umständen das Glas angreifen kann. Er bemerkte, dass eine theilweise mit flüssiger Kohlensäure gefüllte Glasröhre an denjenigen Stellen, wo dieselbe von dem concentrirten Lichtkegel einer Drummond'schen Lampe getroffen wurde, in augenfälliger Weise eine matte Oberfläche annahm. Die Erscheinung konnte wiederholt an neuen Stellen der Glasoberfläche hervorgerufen werden, die vorher deutlich blank und durchsichtig waren. Das Mattwerden trat schon nach wenigen Minuten ein. Die getroffenen Stellen der Glasröhre befanden sich über dem Meniskus der flüssigen Kohlensäure. Die Röhre war von einem Wasserbad umgeben, so dass nur das Licht die Wirkung veranlasst haben kann. Verfasser theilt seine Beobachtung mit, weil er glaubt, dass sie möglicherweise zur Erklärung der von Bunsen (*siehe oben*) beschriebenen lang andauernden Condensation von Kohlensäure an Glasflächen beitragen könne.

Horstmann.

Bemerkungen zu den Arbeiten des Herrn R. Schiff: »über die Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt« von Paul Volkmann (*Ann.* 228, 96—111; vergl. *diese Berichte* XV, 2965, XVII, Ref. 195). Verfasser geht auf Fehler und Mängel der Schiff'schen Beobachtungs- und Berechnungsweise ein, und berechnet selber nach Schiff's Beobachtungen die Capillaritätsconstanten. Er findet aber auch mit den neuen Werthen Schiff's Satz, dass in den capillaren Erhebungen beim Sieden die Aequivalenzen $C = H_2$, $O = H_3$, $Cl = H_7$ bestehen, bestätigt, allerdings innerhalb sehr weiter Grenzen, welche jedoch in den Fehlergrenzen bleiben. Gabriel.

Beziehungen zwischen dem ultravioletten Spektrum des Wasserdampfes und den irdischen Streifen A, B und α des Sonnenspektrums von H. Deslandres (*Compt. rend.* 100, 854 bis 857). Das Spektrum des glühenden Wasserdampfes zeigt Streifen, welche den irdischen Streifen A, B und α des Sonnenspektrums ähnlich sind; letztere werden nach Egoroff durch die Absorption seitens des Sauerstoffs hervorgerufen. Bemerkenswerth ist, dass sich 2 Reihen von Streifen zeigen; die von Wasserdampf herrührenden sind beträchtlich breiter. Gabriel.

Ueber die Atomrefraktion des Schwefels von R. Nasini (*Atti d. Acc. d. Lincei Rdct.* 1885, 74—78). Bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Atomrefraktion des Schwefels (s. *diese Berichte* XV, 2878) kommt Verfasser zu dem Schluss, dass wir die wechselnde Atomrefraktion dieses Elementes nicht erklären können, wenn wir uns allein auf die Strukturformeln und auf unsere Ideen über Valenz und Atomverkettung stützen, während Kannonikoff (*diese Berichte* XVII, Ref. 157) anzunehmen scheint, dass man vermittelst der Atomrefraktion den 4- und 6werthigen Schwefel unterscheiden könne. Aus dem Werth der Atomrefraktion des Schwefels von circa 20 aus dem Triäthylsulfinjodid, während sich aus dem Schwefelkohlenstoff für S_α'' 16.05 berechnet[1]), schliesst Verfasser, dass die Atomrefraktion des Schwefels durch die Art der Bindung nicht bedingt werde. Ebenso wenig kann angenommen werden, dass das Triäthylsulfinjodid eine molekulare Verbindung von Jodäthyl und Aethylsulfid sei, weil die Refraktion der Verbindung weit davon entfernt ist die Summe der Refraktionen der Componenten zu sein. — Aus dem Chlorthionyl $SOCl_2$ leitet sich für Schwefel ein Werth ab, wenig verschieden von denen in den Mercaptanen und organischen Sulfiden. Dagegen verhält sich Sulfuryloxychlorid, SO_3HCl, wie ein Gemisch von SO_3 und HCl. — Man könnte annehmen, dass die direkte Verbindung des Schwefels mit dem Chlor oder einem Alkoholrest die Refraktion vermehrte, was jedoch durch das Verhalten der beiden isomeren Verbindungen, $C_2H_5 . SO_2 . OC_2H_5$ und $SO(OC_2H_5)_2$, nicht bestätigt wird. Die Molekularrefraktion des letzteren, in welchem C_2H_5 nicht direkt mit dem Schwefel verbunden ist, ist jedoch um mehr als 2 pCt. grösser, als die seines Isomeren. Auch in Verbindungen, in welchen der Schwefel in gleicher Weise wie im Schwefelkohlenstoff verbunden ist, hat derselbe doch eine verschiedene Atomrefraktion. So fand Wiedemann in $SC{<}^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}$ für S_A'' den Werth 17.45 pCt. anstatt 15.09 pCt. — Verfasser glaubt, man müsse die Atomrefraktion des Schwefels als veränderlich annehmen, wenn uns auch die Gründe dieser Veränderlichkeit vorläufig unbekannt sind. — Wenn man in schwefelhaltigen Verbindungen durch einfache Substitutionen zu anderen Körpern übergeht, so bleiben die Refraktionsconstanten nahezu unverändert; wird die Zusammensetzung der Molekel aber in tieferer Weise geändert, so wird auch die Refraktion modificirt und man kann in diesem Falle nicht annehmen, dass hierbei nur die Atomrefraktion eines einzigen Elementes geändert werde.

Dennstedt.

---

[1]) In der angezogenen Abhandlung findet sich durch einen Rechenfehler der Werth 15.61 pCt. anstatt 16.05 pCt.

Ueber den erhöhten Werth der Atomrefraktion des Kohlenstoffs von R. Nasini (*Atti d. Acc. d. Lincei Rdct.* 1885, 78—82). Vor einiger Zeit hat Gladstone (*diese Berichte* XVII, Ref. 556) die Hypothese aufgestellt, dass die Atomrefraktion des Kohlenstoffs von 6 auf 8 erhöht werde, wenn er mit seinen 4 Valenzen mit anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist, welche schon eine höhere als die normale Atomrefraktion haben, d. i. 6, oder welche mit anderen Worten derartig mit doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen verbunden sind, wie wir sie in den Olefinen und in dem Benzolkern finden. — In der That finden sich in den Derivaten des Naphtalins, im Styrol, im Zimmtalkohol, im Anethol, welche alle erhöhte Refraktion zeigen, derartige Kohlenstoffatome, so dass in gewisser Weise die Hypothese Gladstone's bestätigt wird. — In derselben Weise wie Brühl der doppelten Bindung einen bestimmten Werth zuertheilt, ebenso Gladstone dem in angeführter Weise gebundenen Kohlenstoff. Es müsste also mit der Zahl derartiger Kohlenstoffatome auch die Refraktion proportional wachsen, was jedoch durch den Versuch nicht bewahrheitet wird, wie sich z. B. aus der Untersuchung der Naphtalinderivate ergiebt. — Von den isomeren Verbindungen Zimmtalkohol und Phenolallyläther, Anethol und Parakresolallyläther verhalten sich die Allyläther nach der Regel von Brühl, während in den andern beiden Verbindungen die Refraktion erhöht ist. Um zu entscheiden, ob in der That die Vereinigung zwischen dem aromatischen Kern und der nicht gesättigten Kette gerade durch das doppelt gebundene Kohlenstoffatom erfolgen müsse, untersucht Verfasser das Phenolbutylen, $C_6H_5 . CH_2 . CH = CH . CH_3$, in welchem kein nach den Bedingungen Gladstone's verbundenes Kohlenstoffatom vorhanden ist und findet in der That die theoretische nicht erhöhte Molekularrefraktion. Verfasser kommt zu dem Resultat, dass die Hypothese Gladstone's in der Art von den Thatsachen bestätigt wird, dass Vermehrung der Refraktion und Dispersion eintritt, wenn eines oder mehrere derartig gebundene Kohlenstoffatome vorhanden sind, dass aber zwischen der Anzahl dieser Atome und der Erhöhung der Refraktion keinerlei Proportionalität stattfindet.

Dennstedt.

Einige allgemeine Bemerkungen über die Peroxyde vom Typus des Wasserstoffsuperoxyds von A. Piccini (*Atti d. Acc. d. Lincei Rdct.* 1885, 82—85). Obwohl die Titansäure, wie der Verfasser gezeigt hat (s. d. Ref.) in ähnlicher Weise Fluorverbindungen eingeht, wie sich von WO_3 und MO_3 die Verbindungen WO_2Fl_2 und MO_2Fl_2 ableiten, so zeigen jene, wenn auch Analogien in ihrem allgemeinen Verhalten existiren, doch ganz bestimmte Unterschiede. — So entfärbt HFl ihre Lösungen und führt sie auf die Form TiX_4 zurück. $TiO_2Fl_2 + 2HFl = TiFl_4 + H_2O_2$, d. h. das Titan kann

keine Verbindung TiX_4 geben, wenn nicht Sauerstoff eintritt. — Dieses Verhalten und die Reduktion des Kaliumpermanganats sind charakteristisch für die Peroxyde, welche nicht durch Oxydationsmittel in alkalischer Lösung erhalten werden und welche gesonderte, gewissermaassen ausserhalb der Grenze stehende Verbindungsformen darstellen. Derartige Oxyde, welche leicht durch einfache qualitative Proben erkannt werden, können aber nicht für die Classificirung der Elemente dienen, wie es z. B. von Brauner (s. *diese Berichte* XV, 115) für das Didym geschehen ist. — Nach dem Verfasser ist das Didymperoxyd, Di_2O_5, ein Oxyd des Wasserstoffsuperoxydtypus. Brauner selbst giebt an, dass es sich in Salzsäure unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd oder Sauerstoff und geringen Mengen von Chlor löst, lässt aber unentschieden, ob in den Schwefel- resp. Salpetersäurelösungen die Gegenwart von unbeständigen Salzen des Didympentoxydes anzunehmen sei, oder die Salze des Trioxydes und Wasserstoffsuperoxyd. Dieser Zweifel lässt sich sehr gut mit Kaliumpermanganat lösen. In der That verursacht Di_2O_5 in Schwefelsäure gelöst starke Reduktion des Permanganats unter Entwicklung von Sauerstoff, Beweiss, dass das Pentoxyd ein Oxyd vom Wasserstoffsuperoxydtypus ist. — In der citirten Abhandlung glaubt Brauner das Didym mit dem Wismuth vergleichen zu können, aber man erhält das Wismuthpentoxydhydrat durch Einwirkung der unterchlorigsauren Alkalien auf die Wismuthsalze, während keines derjenigen Peroxyde, welche H_2O_2 geben, bis jetzt auf diese Weise dargestellt wurde. Das Pentoxyd des Wismuths giebt mit Säuren behandelt kein Wasserstoffsuperoxyd, reducirt nicht Permanganat, und vor einiger Zeit sind von Hoffmann (*diese Berichte* XVII, Ref. 200) Wismuthverbindungen des Typus $2BiO_3H + nBi_2O_5$ dargestellt worden, welche den Vanadin und Niobverbindungen $2VO_3H + V_2O_5$ und $2VO_3H + 2V_2O_5$ und $2NbO_3H + 2Nb_2O_5$ entsprechen. Das Wismuth hat also wenn auch nur schwach saure Eigenschaften, wie sie seiner Stellung im periodischen System entsprechen. — Dies Alles gilt aber nicht für das Didym. Nimmt man wie Brauner die Stellung des Didyms in der Gruppe V als eines höheren Homologen des Niobs an, so muss Di_2O_5 allerdings weniger saure Eigenschaften zeigen als Nb_2O_5, aber das Tantal, welches unter den höheren Homologen des Didyms stehen würde, bildet mit den Alkalioxyden einige Oxysalze und mit den Alkalifluoriden dem Pentoxyd entsprechende Fluoroxy- und Fluorsalze, während Brauner selbst Di_2O_5 weder mit Säuren oder Basen verbinden, noch Fluorverbindungen erhalten konnte. — Wir haben demnach ausser dem Atomgewicht des Didyms keine anderen Gründe, dem Didym seine Stelle in der V. Gruppe anzuweisen, denn weder die relative Beständigkeit von Di_2O_5 bei erhöhter Temperatur, noch die Existenz von $DiOCl$ nöthigen hierzu. In der That ist Di_2O_5 nicht beständiger als BaO_2

und Verbindungen des Typus RO Cl finden wir auch bei Elementen anderer Gruppen (La, V, Ce). Mit gleichem Recht könnte man nach den Untersuchungen Fairley's das Uran in die VIII. und nach denjenigen des Verfassers über das Titan dieses in die VI. Gruppe stellen. Demuttedt.

Ueber einige dem Sesquioxyd entsprechende Doppelverbindungen des Titans von A. Piccini (*Atti d. Acc. d. Lincei Rdct.* 1885, 47—50). Sehr wenig ist bis jetzt über die Fluorverbindungen des Titans bekannt, welche der Formel TiX_3 entsprechen. Wird nach der Methode von Friedel und Guérin (*Compt. rend.* 531, 890) dargestelltes Titantrichlorid mit Fluorkalium behandelt, so erhält man einen dunkelvioletten Niederschlag, welcher mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $TiFl_3 . 2KFl$ hat. In Wasser ist die Verbindung kaum löslich, löst sich jedoch meist mit grüner Färbung in verdünnten Säuren. Die sauren Lösungen mit Ammoniak oder Natron behandelt geben einen blauen Niederschlag, welcher an der Luft bald in Titansäure übergeht, sie entfärben Permanganatlösung und verhalten sich überhaupt wie Reduktionsmittel. Titantrichlorid mit Fluorammonium behandelt giebt in analoger Weise die Verbindung $TiFl_3 . 2NH_4Fl$. — Wird anstatt das Fluorammonium zur Titantrichloridlösung hinzuzufügen die letztere ziemlich verdünnt in Fluorammoniumlösung gebracht, so erhält man einen an der Luft wenig beständigen Niederschlag, welcher schnell mit Wasser gewaschen, zwischen Papier gepresst und im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $TiFl_3 . 3NH_4Fl$ besitzt. An der Luft besonders bei Gegenwart von Fluorammonium verwandelt er sich in complexer Reaktion in $TiO_2Fl_2 . 3NH_4Fl$, auf welche Verbindung in einer späteren Mittheilung näher eingegangen werden soll. — Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Fluor diesen Reduktionsprodukten eine grössere Beständigkeit verleiht, wie dies analog von Mauro und Panebianco für die den niederen Oxydationsstufen entsprechenden Molybdänfluordoppelverbindungen nachgewiesen wurde (*diese Berichte* XV, 1567 und 2509). Auch vom Eisen existiren Fluordoppelverbindungen $FeFl_3 . 2KFl$, $FeFl_3 . 2NH_4Fl$ und $FeFl_3 . 3NH_4Fl$. Entsprechende Chromverbindungen sind von Guido Fabris dargestellt worden: $CrFl_3 . 2KFl$ und $CrFl_3 . 3NH_4Fl$. Demuttedt.

Neue Reihe von Titanverbindungen von A. Piccini (*Atti d. Acc. d. Lincei Rdct.* 1885, 86—91). Schon vor einiger Zeit hat der Verfasser eine Reihe neuer Titanverbindungen beschrieben (*diese Berichte* XVI, 3060). — In der vorliegenden Abhandlung wird eine genaue Beschreibung der Darstellung, der Eigenschaften und Analyse dieser neuen Körper, nämlich des octaëdrischen Ammoniumfluoroxypertitanats $TiO_2Fl_2 . 3NH_4Fl$, und des Ammoniumfluortitanits $TiFl_3 .$

$3NH_4Fl$ gegeben. — Die Verwandlung der letzten in die erste Verbindung erfolgt nach der Gleichung $2TiFl_3.3NH_4Fl + O_2 = TiO_2Fl_2.3NH_4Fl + TiFl_4.3NH_4Fl$. — $TiO_2Fl_2.3NH_4Fl$ hat die gleiche Anzahl von Atomen wie die von Marignac studirten Verbindungen $NbOFl_3.3NH_4Fl$ und $ZrFl_4.3NH_4Fl$, hat dieselbe Krystallform und ist im strengsten Sinne des Wortes mit ihnen isomorph, so dass in den Lösungen $ZrFl_4.3NH_4Fl$ und $TiO_2Fl_2.3NH_4Fl$ zusammen krystallisiren. Wird eine Lösung von $TiO_2Fl_2.3NH_4Fl$ in eine Lösung von Kaliumfluorid gezogen, so erhält man ein Kaliumfluoroxypertitanat, welches jedoch dem Ammoniumsalz nicht entspricht, denn es hat die Zusammensetzung TiO_2Fl_2 $2KFl$, so dass in der Reaktion ein Theil des Fluorammoniums freibleiben muss. Das Studium der letzteren Verbindung soll noch vervollständigt werden. Dennstedt.

Ueber das Atomgewicht des Berylliums von T. S. Humpidge (*Chem. News* 51, 121; s. a. *diese Berichte* XVI, 2494). Die specifische Wärme des Berylliums nimmt mit der Temperatur zu. Sie steigt schnell bis gegen 400° und bleibt zwischen 400 und 500° ziemlich constant = 0.62. Diese Zahl mit 9.1 multiplicirt giebt als Atomwärme 5.64. Das Beryllium schliesst sich also dem Kohlenstoff, Bor und Silicium an, welche erst in höherer Temperatur dem Gesetz von Dulong und Petit folgen. Es besitzt das mit dem periodischen Gesetz im Einklang stehende Atomgewicht 9.1 und nicht 13.6, welche Zahl aus der specifischen Wärme zwischen 10 und 100° abgeleitet worden war. Diese Auffassung bestätigt der Verfasser durch die Bestimmung der Dampfdichte des Chlorids und Bromids in einer Kohlensäureatmosphäre nach der Methode von Meier und Crafts. Für das Chlorberyllium wurde die Dichte = 2.733 und 2.714, für das Bromberyllium = 6.487, 6.276 und 6.245 gefunden. Die theoretische Dichte von $Be^{II}Cl_2$ ist = 2.76, die von $Be^{II}Br_2$ = 5.84, während $Be^{III}Br_3$ = 8.76 verlangt. Auch hieraus geht die Nothwendigkeit hervor, dem Beryllium das Atomgewicht 9,1 und das Symbol Be^{II} beizulegen. Mylius.

Carbide des Platins, bei vergleichbar niedriger Temperatur gebildet von A. B. Griffiths (*Chem. News* 51, 97). Anknüpfend an eine Mittheilung von Schützenberger und Colson über die Silicide des Platins in den *Comptes rendus* theilt der Verfasser eigene schon vor längerer Zeit angestellte Versuche mit, durch die es ihm gelungen ist, Stückchen von Platinblech, welche sich in einem mit Kohle gefüllten thönernen Schmelztiegel befanden, im Anthracitfeuer ohne Anwendung eines Gebläses zu schmelzen. Die Platinstückchen hatten durch den Schmelzprozess um etwa 1 pCt. an Gewicht zugenommen. Wurden die entstandenen Kugeln in Königswasser gelöst, so hinter-

blieben kleine sechsseitige schwarze Tafeln, welche aus Graphit bestanden. Es wird aus den Versuchen geschlossen,

1. dass das Platin bei Gegenwart von Kohle ohne Anwendung eines Gebläses geschmolzen werden kann,
2. dass die Kohle in kleiner Menge vom schmelzenden Platin aufgenommen wird und sich beim Erkalten in Form von Graphit abscheidet,
3. dass die Verwandschaft des Platins zur Kohle im geschmolzenen Zustande gröfser ist als in der Kälte, da die Graphitkrystalle nur aus einer Lösung entstanden sein können. Mylius.

Neuer Apparat zur Bereitung fester Kohlensäure von B. Cailletet (*Journ. de Physique* IV, 122—124). Der Apparat, welcher als Ersatz der Thilorier'schen Metallbüchse empfohlen wird, ist von Ducretet construirt und besteht aus einem Ebonitcylinder, durch dessen Deckel ein dünnes geneigtes Rohr die flüssige Kohlensäure bis dicht über den Boden führt; die Ausströmung der nicht verdichteten Kohlensäure geschieht durch einen Tubus, welcher, im Boden befestigt, bis über die halbe Höhe in den Cylinder hineinragt. Mit Hilfe dieses Apparates werden aus 200 g flüssiger Kohlensäure 65 g Kohlensäureschnee erhalten. Zweckmäfsig ist es, die flüssige Kohlensäure vor dem Eintritt in den Apparat durch eine Serpentine fliessen zu lassen, welche mit einer Kältemischung umgeben ist. Bei dem Gebrauch des Apparates sieht man an den Metallfassungen elektrische Funken überspringen. Mylius.

Ueber Verflüchtigung des Zinks aus Neusilberlegirungen von A. R. Haslam (*Chem. News* 51, 123—124). Im vorliegenden Aufsatz ist die frühere Beobachtung des Verfassers, dass sich aus Neusilber das Zink verflüchtigen lässt, quantitativ verfolgt. Je 2 g verschieden zusammengesetzten Neusilbers wurden in einem Porzellantiegel im Wasserstoffstrom der Rothglut ausgesetzt. Der eingetretene Gewichtsverlust wurde als Zink betrachtet. Er ist in der ersten Stunde bedeutend, vermindert sich aber mit der Anzahl der Stunden. Alles Zink auf diese Weise auszutreiben gelingt nicht, es bleibt mindestens 0.6—1 pCt. im rückständigen Metall. Es wird die Ansicht ausgesprochen, dass das Zink in nickelreichen Legirungen fester gebunden sei, als in nickelarmen oder in Messing. Mylius.

Ueber die Darstellung der dem rothen und gelben Blutlaugensalz analogen Chrom- und Manganverbindungen von Odin F. Christensen (*Journ. f. prakt. Chem.* (3) 31, 163—173). Die Doppelcyanide des Chrom sind früher von Stridsberg (*Jahresber.* 1864, 212) und Kaiser (*Annal.* Suppl. 3, 170), die des Mangans von Eaton und Fittig (ebenda 145, 157) und Descamps (*Ann. chem. phys.* [5] 24, 178) dargestellt worden. Verfasser suchte

einige Bildungsverhältnisse dieser Salze näher zu erforschen. Zur Darstellung des Chromidcyankalium $K_6Cr_2Cy_{12}$ wird empfohlen, frisch gefälltes Chromoxydhydrat aus 50 g Kaliumbichromat in Essigsäure auf dem Wasserbade zu lösen, die Lösung bei gelinder Wärme nahe zur Trockne einzudampfen, mit Wasser auf 250 cc zu verdünnen und die Lösung des essigsauren Chromoxydes nach und nach in eine fast kochende Lösung von 200 g 98procentigem Cyankalium in 600—700 cc Wasser einzugiessen. Nach kurzem Erhitzen und Umschütteln wird die Lösung filtrirt, das dunkle Filtrat wieder in den Kolben gebracht, auf etwa 600—700 cc eingekocht und zur Krystallisation hingestellt. Im Laufe von 12 Stunden scheidet sich das Doppelsalz in reichlichen, grosskrystallischen Massen aus. Diese werden nach Entfernung der Mutterlauge mit wenig Wasser abgespielt, in der vierfachen Menge kochenden Wassers gelöst, die Lösung zu heftigem Kochen gebracht, wobei Chromoxydhydrat sich abscheidet und und dann durch einen heissen Warmwassertrichter filtrirt. Das Filtrat setzt eine reichliche Menge hellgelber Krystalle ab, welche mit einer Mischung aus 2 Volumen Weingeist und 1 Volumen Wasser, zuletzt mit reinem Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Aus der Mutterlauge werden nach heftigem Kochen noch mehrmals Krystalle erhalten. Die Ausbeute beträgt weniger als die Hälfte der theoretischen, so dass die braunschwarze Mutterlauge noch Chrom in einer anderen Verbindung enthalten muss. — Manganidcyankalium $K_6Mn_2Cy_{12}$ wurde von Eaton und Fittig durch Oxydation des Mangancyankaliums erhalten. Verfasser stellt es mit Hülfe des von ihm beschriebenen normalen, phosphorsauren Manganoxydes (*diese Berichte* XVI, 2495) dar. Er löst 60 g 98procentiges Cyankalium in 200 cc Wasser und trägt in die fast kochende Lösung 15 g des Manganidphosphates in Portionen ein. Ein dunkler Niederschlag fällt aus; nach einigen Minuten werden 15—20 g Cyankalium in Stücken zugefügt, auf dem Wasserbade erhitzt und filtrirt. Die tiefrothe Lösung scheidet in der Kälte eine bedeutende Menge von Manganidcyankalium aus, ebenso die Mutterlauge nach weiterem Eindampfen. Das Salz wird aus cyankaliumhaltigem Wasser umkrystallisirt. Eine concentrirtere Cyankaliumlösung bewirkt beim Erwärmen Reduktion. — Chromocyankalium $K_8Cr_2Cy_{12} + 6H_2O$ von Descamps in reinem Zustande dargestellt, während das von Moissan untersuchte gelbe Salz Chromidcyankalium war. Verfasser bediente sich zur Darstellung wie Moissan des essigsauren Chromoxyduls aus Chromchlorür und essigsaurem Natron, bei dessen Darstellung er die Lösung von Chromchlorür durch Wasserstoffdruck in eine gesättigte Lösung von essigsaurem Natron übertrieb, welches in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche sich befand. Das essigsaure Salz wurde mit Kohlensäurewasser geschüttelt und in eine etwas erwärmte Cyankaliumlösung gebracht, welche sich in einer

von Wasserstoff durchströmten Flasche befand. Nach Abkühlung mittelst Eis wurde in der Flüssigkeit ein grosses Stück festes Cyankalium unter Umschütteln gelöst, wobei sich ein reichlicher dunkelblauer, krystallischer Niederschlag ausschied, wie Descamps beschrieben hat. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen in offener Schale Chromidcyankalium. — Mangancyankalium $K_8Mn_2Cy_{12} + 6H_2O$ wurde nach Eaton und Fittig dargestellt. Die Oxydation des Mangansalzes wird durch die reducirende Wirkung der concentrirten Cyankaliumlösung verhindert. Auch Ferridcyankalium wird durch Erhitzen mit einer concentrirten Cyankaliumlösung zu Ferrosalz reducirt. Verfasser weist darauf hin, dass Manganoc- und Chromocyankalium blau sind, dass aber beim Uebergange in die höheren Cyanide $R_2Cy_{12}K_6$ das Mangan eine rothe Verbindung wie das Eisen, das Chrom eine gelbe wie Kobalt bildet. Kobalt und Chrom bilden Ammoniakverbindungen, die einander völlig entsprechen und die Luteosalze der beiden Metalle sind fast von gleicher gelber Farbe. Blomstrand hat bereits auf die Analogie in der Constitution der Luteochloride $R_2(NH_3)_{12}Cl_6$ und der Kaliumdoppelcyanide hingewiesen.

Schertel.

Ultramarinblau aus Kieselerde (ohne Thonerde) auf feurigem Wege. I. von Fr. Knapp (*Journ. prakt. Chem.* (2) **31**, 154—163). Nach der von Gmelin (*Handbuch d. Chem.* Bd. II, S. 425) gegebenen Vorschrift zur Darstellung eines Ultramarinblau aus Kieselerde gelang es ebensowenig wie nach der von Rickmann (*diese Berichte* XI, 2013) ein der Ultramarinmutter ähnliches Produkt, welches mit Säureanhydriden sich blau rösten lässt, zu gewinnen. Auch keine der Modifikationen, welche in der Auswahl des Materiales oder in der Behandlung der Mischungen vorgenommen wurden, führten zum Ziele. Die Beobachtungen zeigten, dass die Mischungen aus gleich viel Natron und Kieselerde für sich anders sich verhielten, als bei Gegenwart von Schwefel oder Schwefelnatrium, anders bei Quarz als bei löslicher Kieselerde, anders bei langsam gesteigerter als bei rasch wirkender Rothglut. Das Misslingen dieser Versuche hält Verfasser noch nicht für entscheidend gegen die Existenz eines Ultramarinblaues mit blosser Kieselerde ohne Thonerde.

Schertel.

Ueber die Darstellung des Ammoniakgases von Isambert (*Compt. rend.* **100**, 857—859). Die bei der üblichen Darstellung des Ammoniaks sich vollziehende Reaktion: $2NH_4Cl + CaO = CaCl_2 + H_2O + 2NH_3$ entspricht einer Wärmeabsorption von 10.9 Cal., von welcher 7.55 Cal. für die Bildung von Calciumhydrat abzuziehen sind. Bei gewöhnlicher Temperatur entweicht aus dem Gemisch (auch im Vacuum) kein Ammoniak, sondern es entsteht $CaCl_2 . 2NH_3$, bei dessen Bildung ca. 14 Cal. entwickelt werden, und welches erst gegen

180—200° Ammoniak abgiebt. Auch durch Baryt und Strontian scheint erst bei 180—200° Ammoniak zu entstehen, dagegen wird durch Bleiglätte schon bei gewöhnlicher Temperatur aus Salmiak Ammoniak entwickelt, und diese Reaktion bedingt einen Wärmeverbrauch von 12.9 Cal. Verfasser erklärt diese Erscheinungen durch Annahme einer Dissociation des Salmiaks in Ammoniak und Salzsäure; Kalk oder Bleiglätte fixiren diese Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur und geben freies, resp. mit dem entstandenen Chlorid verbundenes Ammoniak; Baryt und Strontian wirken auf die freie Säure nicht merklich unter 180—200° ein. Man darf also bei vorstehenden Reaktionen nicht die Verbindungswärme von Ammoniak und Salzsäure (= 42.5 Cal.) in Rechnung setzen, sondern die Reaktion beschränkt sich auf Trennung der durch einen Dissociationsvorgang freigewordenen Gase, welcher von benachbarten Körpern die nöthige Wärme entlehnt. Durch die Bildung von Metallchloridammoniak wird die Ammoniakentwickelung eher verhindert als befördert. Gabriel.

Ueber die Einwirkung der Kupferchloride auf Schwefelmetalle von F. Raschig (*Ann.* 228, 1—28). Ausführliche Mittheilung der Versuche, deren Resultate vom Verfasser (in *diesen Berichten* XVII, 697) publicirt worden sind. Gabriel.

Ueber Verbindungen der arsenigen Säure mit Jodkalium und Bromkalium von Hugo Schiff und R. Sestini (*Ann.* 228, 72—91). Wenn man 20procentige Lösungen von Kaliumarsenit und Jodkalium oder von Kaliumarsenit und Jod oder verdünntere Lösungen von Arsentrioxyd und Jodkalium vermischt, so scheidet sich als weisses Pulver resp. als Kruste eine Verbindung ab, welche den Analysen zufolge als ein mit sehr wenig Kaliumarsenit (K_2HAsO_3) verunreinigtes Gemisch der Verbindungen $4As_2O_3 . 2KJ$ und $4As_2O_3, 2KJ, H_2O$ betrachtet werden kann. Aus Kaliumarsenit und Bromkalium oder Brom entsteht in analoger Weise ein Körper $4As_2O_3 . 2KBr$. Auf Kaliumborat wirkt Jod ein unter Bildung von Polyborat, Jodkalium und Kaliumjodat. Eine Verbindung von Fluorkalium mit Bortrioxyd entsteht, wenn man beide Substanzen im Gewichtsverhältniss 12 : 7 zusammenschmilzt und mit warmem Alkohol den Ueberschuss der beiden Componenten entfernt; die Verbindung reagirt beim Zusammenschmelzen mit 1 Molekül Kaliumcarbonat nach der Gleichung: $B_2O_3 . 2KFl + K_2CO_3 = CO_2 + 2(KBO_2, KFl)$. Auf die von den Verfassern vorgeschlagenen Constitutionsformeln complicirter Silicium- und Arsenverbindungen kann an dieser Stelle nur hingewiesen werden. Gabriel.

Neues Absorptionsmittel für Sauerstoff von Otto Freiherrn von der Pfordten (*Ann.* 228, 112—126). Verfasser benutzt zur Absorption des Sauerstoffs die blaue, salzsaure Lösung von Chromo-

chlorid, welches er nach Moissan (*diese Berichte* XIV, 1103) bereitet, indem er eine Lösung von Chromsäure in Salzsäure mit Zink und Salzsäure reducirt, die Lösung in einer Kohlensäureatmosphäre durch Asbest oder Glaswolle (zur Befreiung von den Verunreinigungen des Zinks) in Natriumacetat filtrirt, das sich abscheidende Chromacetat abwäscht und in Salzsäure löst. Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und alle diejenigen Gase, welche auf Chromochlorid nicht wirken, können durch selbiges von Sauerstoff befreit werden. Die blaue Chromosalzlösung kann auch, indem sie durch Oxydation grün wird, als empfindlicher Indicator für Sauerstoff dienen und zwar zweckmässig in einem vom Verfasser durch eine Zeichnung erläuterten Apparat, welcher bequemen Vergleich der ursprünglichen Färbung mit der eventuell veränderten gestattet. Gabriel.

Ueber die Darstellung eines neuen krystallisirten Magnesiumphosphates und des entsprechenden Arseniates von A. de Schulten (*Compt. rend.* 100, 877—879). Durch mehrstündige Digestion einer Lösung von Magnesiumcarbonat in überschüssiger Phosphorsäure bei 225° im geschlossenen Rohr erhält man einen Bodensatz von mikroskopischen, leicht in warmen, verdünnten Säuren löslichen Krystallen von der Formel $HMgPO_4 + H_2O$, welche bei 15° die Dichte 2.326 besitzen, und im Gegensatz zu dem isomeren Pyrophosphat, $Mg_2P_2O_7 + 3H_2O$, bei 100° kein Wasser abgeben. Die prismatischen Krystalle des in entsprechender Weise erhältlichen Arseniates haben die Zusammensetzung $2(HMgAsO_4) + H_2O$ und die Dichte 3.155 bei 15°. Beide Salze krystallisiren wahrscheinlich monoklin. Gabriel.

Ueber die Reduction von Arsensäurelösungen von Lecroy W. Mc. Cay (*Chem. News* 51, 122—123). Der Verfasser hat verdünnte Arsensäurelösung mit verschiedenen Mengen schwefliger Säure in geschlossenen Flaschen auf 100° erhitzt. In den meisten Fällen war darauf die Arsensäure vollkommen in arsenige Säure übergegangen, in einem Falle fand sich jedoch noch Arsensäure vor. Mylius.

Natriumaluminat von F. Maxwell Lyte (*Chem. News* 51, 109). Der Verfasser hat durch Versuche ermittelt, dass das Natriumaluminat des Handels die Zusammensetzung $Na_2Al_2O_4$ besitzt, indem er die Menge feststellte, welche zur Neutralisation einer bestimmten Menge Aluminiumsulfat erforderlich ist. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung: $Al_2(SO_4)_3 + 12H_2O + 3Na_2Al_2O_4 = 3Na_2SO_4 + 4Al_2(OH)_6$. Die zu den Versuchen dienenden Salze waren die käuflichen Präparate. Mylius.

Ueber den Sauerstoffgehalt einiger Metalle und Legirungen von A. Ledebur (*Chem. Ztg.* 9, 301—305). In einer längeren Abhandlung setzt Verfasser den schädlichen Einfluss des Sauerstoffs aus-

einander, welcher in dem geschmolzenen Metalle gelöst, beim Erkalten entweder entweicht oder sich mit einem Theile des Metalls als Oxydul verbindet, das in demselben gelöst bleibt. Die Gegenwart des Oxyduls wirkt entweder direkt nachtheilig auf das Metall, indem es seine Dehnbarkeit beeinträchtigt, oder indirekt, indem der Sauerstoff der ersteren bei Anwesenheit leicht oxydabler Körper, welche flüchtige Oxyde bilden, sich mit diesen verbindet und beim Erstarren des Metalls in Form ihrer Oxyde austretend, Blasenbildung verursacht. Der Einfluss des gebundenen Sauerstoffs ist zu beseitigen oder wenigstens zu vermindern durch Zusatz anderer Substanzen, welche eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff haben und deren Oxyde entweder unlöslich im Metallbade sind oder wenigstens die Eigenschaften des Metalls weniger herabsetzen, als die ursprünglich vorhandenen Sauerstoffverbindungen. Verfasser hat den gebundenen Sauerstoff in einigen Metallen und Legirungen nach der Methode des Glühens im Wasserstoffstrome bestimmt. In Betreff der Resultate dieser Untersuchungen und der sich daran knüpfenden Erörterungen, in wie weit der schädliche Einfluss des Sauerstoffs auf die Brauchbarkeit des Metalls durch Zusatz anderer Körper beseitigt ist, muss auf das Original verwiesen werden. Ruhemann.

Bemerkung über den Einschluss von Wasserstoff im Zinkstaub und das Meteoreisen von Lenarto von Greville Williams (*Chem. News* 51, 146—147). Verfasser findet, dass Zinkstaub Wasserstoff enthält, welcher beim Erhitzen frei wird. 6.479 g (1 ccm) Zinkstaub lieferten 37.5 cc Wasserstoff; bei einem anderen Versuche wurde der frei werdende Wasserstoff über glühendes Kupferoxyd geleitet und dabei 0.0365 g Wasser erhalten, während der Gehalt des angewandten Zinkstaubs an Wasser nur 0.0055 g betrug. Es wird die Ansicht ausgesprochen, dass der Wasserstoff im Zinkstaub durch Zersetzung von Wasser entstanden sei und dass das Gleiche von dem Wasserstoff im Meteoreisen von Lenarto gelte. Mylius.

Widerstandsfähiges Filtrirpapier von E. Francis (*Chem. Soc.* 1885, I, 183—185). Durch einmaliges Eintauchen in oder besser durch Befeuchten mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.42 und Auswaschen mit Wasser wird gewöhnliches Filtrirpapier ausserordentlich zähe, ohne wesentlich an Durchlässigkeit zu verlieren. Es lässt sich waschen und reiben wie ein Stück Leinen und zeigt eine mehr als zehnfache Widerstandsfähigkeit gegen das Zerreissen. Es eignet sich daher auch besonders zur Herstellung von Saugfiltern, die man am besten in der Weise herstellt, dass man nur die Spitze in Salpetersäure taucht und dann auswäscht. Das Papier nimmt bei der angegebenen Behandlung mit Salpetersäure keinen Stickstoff auf; es wird durch Abgabe von Asche etwas leichter und zieht sich so zusammen,

dass der Durchmesser einer kreisrunden Scheibe von 11.5 auf 10.4 cm reducirt wird. Schatten.

Eine neue Form der Tropfflasche von F. v. Pool (*Amer. Chem. Soc.* 7, 20—22). Statt der gewöhnlichen volumetrischen Analyse vermittelst einer Bürette empfiehlt es sich, den Verbrauch der Normalflüssigkeit durch das Gewicht zu bestimmen, weil man in diesem Falle unabhängig von der Temperatur ist. Der Apparat, den Verfasser zu diesem Zwecke beschreibt, besteht aus einer Flasche, von deren Boden aus eine enge Ausflussröhre aufsteigt. Der Hals der Flasche ist mit einem Kork versehen, den ein kurzes Trichterrohr durchsetzt, über welches oben ein dünnes Gummistück gespannt ist. Beim Drücken auf dasselbe fliesst die in der Flasche befindliche gewogene Normalflüssigkeit durch das seitliche Rohr ab; die Schnelligkeit des Stromes kann nach Belieben durch Oeffnen oder Schliessen eines in dem Halse der Flasche befindlichen kleinen Loches geregelt werden. Ruhemann.

Ueber eine neue Form der v. Babo'schen Perlröhren zur Absorption von Gasen von A. Emmerling (*Chem. Ztg.* 9, 264).

Einfacher Thermoregulator von M. Kretzschmar (*Chem. Ztg.* 9, 265). Der Apparat ist nach dem bei der Herstellung der gebräuchlichen Thermoregulatoren befolgten Principe construirt.

Ruhemann.

Organische Chemie.

Die Leuchtkraft des Methans von L. Wright (*Chem. Soc.* 1885, I, 200—202). In der ersten Tabelle ist die Leuchtkraft von Leuchtgas aus einem Argandbrenner ohne Regulirung der zugeführten Luft angegeben; in der zweiten von Leuchtgas aus einem Argandbrenner mit Luftregulirung; in der dritten von Methan aus demselben Argandbrenner mit Luftregulirung.

I.		II.	
Verbr. Cubikfuss pro Stunde	Kerzen pro Cubikfuss	Verbr. Cubikfuss pro Stunde	Kerzen pro Cubikfuss
2.28	1.05	1.95	2.77
2.73	1.46	2.16	2.96
2.89	1.87	2.39	3.09
3.18	2.20	2.65	3.25
3.92	2.91	2.86	3.47
4.59	3.44	3.05	3.47
5.03	3.50	3.93	3.51

III.

Verbr. Cubikfuss	Kerzen beobachtet	Kerzen berechnet pro Cubikfuss und Stunde
2.78	2.9	5.2
4.56	4.6	5.15

Das Grubengas wurde nach Gladstone und Tribe (*diese Berichte* XVII, Ref. 520) durch Zerlegung von Jodmethyl mittelst verkupferten Zinks dargestellt; da es aber nicht frei von Jodmethyl war, so wurden dem loc. cit. angegebenen Apparat noch drei horizontale, 12 Zoll lange und $1^1/_2$ Zoll breite, um ihre Längsaxe drehbare, Cylinder angefügt, die mit verkupfertem Zink und Alkohol beschickt wurden, ferner ein solcher Cylinder, mit Glasperlen und Schwefelsäure beschickt, der das Gas von Alkohol reinigen sollte. Schotten.

Die Leuchtkraft des Aethans und Propans von Percy Frankland (*Chem. Soc.* 1885, I, 235—240). Die Leuchtkraft des Aethans kommt derjenigen von 35 Kerzen gleich, sie ist mithin etwa halb so gross, als die des Aethylens (*diese Berichte* XVII, Ref. 64). Die Leuchtkraft des Propans ist gleich der von 54 Kerzen oder das anderthalbfache derjenigen des Aethans, die Leuchtkraft des Butans ist nach vorläufigen Versuchen doppelt so gross, als die des Aethans. Die Leuchtkraft scheint also in der Reihe der Paraffine mit Ausschluss des ersten Gliedes, des Methans, in gleichem Verhältniss mit der Anzahl der Kohlenstoffatome zu steigen; doch soll die Giltigkeit des Gesetzes für die höheren Glieder noch geprüft werden. Das nach der Methode von Gladstone und Tribe aus Jodäthyl und verkupfertem Zink dargestellte Aethan enthielt 7 pCt. in rauchender Schwefelsäure lösliche Bestandtheile; nach dem Durchleiten durch eine Waschflasche mit Bromwasser, eine mit concentrirter Natronlauge und eine Röhre mit Kalk enthielt es 97.8 pCt. Aethan, 1.35—1.5 pCt. Stickstoff, 0.46 pCt. Sauerstoff, 0.2 pCt. Kohlensäure und 0.09 pCt. in rauchender Schwefelsäure lösliche Bestandtheile. Bei der Darstellung des Propans aus Isopropyljodid wurde wegen der Heftigkeit der Reaktion der Kolben nicht mit verkupfertem, sondern mit reinem granulirtem Zink beschickt, der Kühler aber mit verkupfertem Zink. Das untersuchte Propan enthielt nach dem Durchgang durch alkoholische Natronlauge, Bromwasser, Natronlauge und Kalk 95 pCt. Propan, 3 pCt. Stickstoff, 1.7 pCt. Sauerstoff und 0.3 pCt. Kohlensäure. Schotten.

Notiz über Methylenchlorojodid von J. Sakurai (*Chem. Soc.* 1885, I, 198—200). Wenn Monochlorjod allmählich und unter fortwährender Bewegung des Gefässes in Methylenjodid eingetragen wird, so resultirt als Hauptprodukt Methylenchlorojodid. Dasselbe wird durch Waschen mit verdünnter Pottaschelösung und mehrmalige fractionirte De-

stillation rein erhalten. Es ist dann ein fast farbloses, sich am Licht raschfärbendes Liquidum vom spec. Gewicht 2.447 bei 11° und 2.444 bei 14.5°, auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen. Es siedet unter normalem Druck bei 109—109,5° (vergl. *diese Berichte* XV, 2737). In geringer Menge entsteht bei der Reaktion zwischen 40 und 45° siedendes Methylenchlorid. Schotten.

Ueber einen Chlorbromcampher von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 100, 802—803). Durch 5stündige Digestion eines molekularen (1 : 1) Gemisches von α-Chlorcampher mit Brom bei 110° erhält man α-Chlorbromcampher, $C_{10}H_{14}ClBrO$, welcher in Blättchen krystallisirt, schwach riecht, etwas bitter schmeckt, ziemlich schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol, in Aether und Chloroform, nicht in Wasser löslich ist, bei 95—96° schmilzt, in Chloroformlösung das Drehungsvermögen $[\alpha]j = +78^0$ aufweist, und nicht ohne Zersetzung destillirbar ist (vergl. das folgende Referat). Gabriel.

Ueber einen isomeren Chlorbromcampher von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 100, 859—860). Lässt man 1 Molekül Chlorcampher mit 1 Molekül Brom im geschlossenen Rohr bei 110° nicht 5 Stunden (vergl. vorangehendes Referat), sondern 1 Stunde wirken, so erhält man β-Chlorbromcampher vom Schmelzpunkt 50°, der das Drehungsvermögen $[\alpha]j = +51^0$ in alkoholischer Lösung besitzt, aus Alkohol in weissen Flittern anschiesst, sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, nicht in Wasser löst und nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Gabriel.

Ueber die Reaktion zwischen Jodmethyl und Asparagin von Arthur Michael und John F. Wing (*Americ. Chem. Journ.* VI, 419). P. Gries hat durch Einwirkung von Jodmethyl auf Asparagin eine einbasische Säure $C_4H_5NO_3$ erhalten, deren Beziehung zur Asparaginsäure er mit der des Lactimides zum Alanin vergleicht (*diese Berichte* XII, 2116). Um diese Beziehung experimentell festzustellen, versuchten die Verfasser die Säure in Asparaginsäure zurückzuverwandeln. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure schied sich ein krystallischer Körper aus, welche aus Wasser umkrystallisirt als Fumarsäure erkannt wurde; dieselbe wurde durch Kochen mit Aetznatron aus der Säure von Griess erhalten. Als diese letztere in Eisessig gelöst mit Brom im Verhältniss gleicher Moleküle versetzt wurde, erhielt man nach dem Abdampfen durch Krystallisation aus heissem Wasser farblose rectanguläre Blättchen, welche durch starke Säuren in die β-Dibrombernsteinsäure umgewandelt werden. Das Produkt der Einwirkung von Methyljodid auf Asparagin ist somit das saure Amid der Fumarsäure. Dasselbe schmilzt unter Zersetzung bei 217° C. Aethyljodid ist unter den Verhältnissen, unter welchen die Reaktion des Methyljodids vor sich geht, ohne Wirkung. Schertel.

Beitrag zur Chemie des Nitroglycerins von Mathew Hay (*Monit. Scient.* [3], 15, 424—438). Verfasser hat die Einwirkung von Alkalien auf das Nitroglycerin einem eingehendem Studium unterworfen und gefunden, dass dieselbe nicht im Sinne der aus den Untersuchungen von Railton (*Quart. Journ. of Chem. Soc.* 7, 222) und Williams (*Proc. R. Soc.* 7, 130) sich ergebenden Gleichung: $C_3H_5(ONO_2)_3 + 3KHO = C_3H_5(OH)_3 + 3KNO_3$ erfolgt, sondern dass bei dieser Reaktion das Glycerin nicht regenerirt, vielmehr im Entstehungsmomente unter dem Einfluss des Alkalis und der Salpetersäure oxydirt und dabei ein Theil der letzteren zu salpetriger Säure reducirt wird, welche als Kaliumnitrit unter den Zersetzungsprodukten auftritt. Durch nachstehende Gleichungen lässt sich die Einwirkung von Alkali auf das Nitroglycerin ausdrücken:

1. $C_3H_5(ONO_2)_3 + 3KHO = C_3H_5(OH)_3 + 3KNO_3$
2. $C_3H_5(OH)_3 + 2KHO = CHKO_2 + C_2H_3KO_2 + H_2O + 2H_2$
3. $3KNO_3 + 2H_2 = KNO_3 + 2KNO_2 + 2H_2O$.

Oder durch Combination dieser Phasen der Reaktion würde sich der Process in folgender Weise darstellen lassen: $C_3H_5(ONO_2)_3 + 5KHO = KNO_3 + 2KNO_2 + CHKO_2 + C_2H_3KO_2 + 3H_2O$. Es können allerdings die Oxydationsprodukte des Glycerins hinsichtlich ihrer Natur und in ihren Verhältnissen variiren, allein dieser Ausdruck giebt annähernd genau den Verlauf der Zersetzung an. Derselbe wird bestätigt durch die Bestimmung der Quantität des gebildeten salpetrigsauren Kalis, welche Verfasser in den Produkten der Einwirkung von Alkali auf Nitroglycerin colorimetrisch mittelst Jodkalium, Stärke und verdünnter Schwefelsäure ausführte. Eine weitere Stütze findet diese Gleichung durch die Resultate, welche die Prüfung der zur völligen Zersetzung des Nitroglycerins erforderlichen Menge Alkali ergab. Verfasser hat ferner das Nitroglycerin mit anderen Substanzen behandelt und erkannt, dass dieselben jenen Körper in gleichem Sinne wie Kaliumhydroxyd zersetzen. Dieses wirkt sowohl in alkoholischer als in wässeriger Lösung auf Nitroglycerin ein, in letzterer jedoch weit langsamer wegen der äusserst geringen Löslichkeit desselben in Wasser. Weniger energisch als alkoholisches Kali reagirt Ammoniak; durch Kaliumcarbonat erfolgt schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen Zersetzung. In analoger Weise, allein langsamer wirkt sekundäres phosphorsaures Natron. Die Salzsäure greift das Nitroglycerin weniger schnell als die Alkalien und deren kohlensaure Salze an, eine kräftigere Wirkung übt indess die verdünnte Schwefelsäure aus, während die concentrirte das Nitroglycerin in der Kälte kaum zu zersetzen scheint. Schwefelwasserstoff, welcher nach der Angabe von de Vrij (*Journ. Pharm.* [3], 18, 3) auf das Nitroglycerin zer-

setzend einwirkt, verändert dasselbe im reinen Zustande nicht. Schwefelalkalien wirken sehr energisch auf das Nitroglycerin und in alkoholischer Lösung ebenso schnell wie die freien Alkalien; Wasser bewirkt erst nach längerem Kochen Zersetzung, während absoluter Alkohol den Körper selbst beim Erhitzen nicht angreift. Das zu diesen Versuchen angewendete Nitroglycerin hat Verfasser durch Einwirkung eines Gemenges von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure auf abgekühltes Glycerin dargestellt. Es hat sich hierbei gezeigt, dass immer dieselbe Substanz erhalten wird, wie auch die Verhältnisse der zu ihrer Herstellung benutzten Körper abgeändert werden, dass jedoch die Quantität des gebildeten Nitroglycerins variirt. Die grösste Ausbeute, nämlich 234 pCt., wird erhalten, wenn auf 10 g Glycerin 30 g rauchende Salpetersäure und 60 g concentrirte Schwefelsäure angewendet werden. — Was die Eigenschaften des Nitroglycerins anbetrifft, so findet Verfasser, dass dasselbe nicht, wie vielfach angegeben, gelblich ist, sondern dass es in reinem Zustande ein farbloses Oel darstellt, während das aus Dynamit gewonnene Nitroglycerin schwach gefärbt ist wegen der geringen Zerzetzung, welche es in Folge der Anwesenheit einer kleinen Menge Alkali erleidet, das man bei der Fabrikation jenes Körpers behufs Entfernung der freien Säure anwendet. Das reine Nitroglycerin färbt sich nicht an der Luft, wenn es vor dem Hineinfallen von Staub geschützt ist, es zersetzt sich weder beim Kochen auf dem Wasserbade, noch während des Aufenthaltes im luftverdünnten Raume. Hinsichtlich seiner Löslichkeit sei erwähnt, dass 1 g Nitroglycerin von ca. 800 ccm. Wasser, leicht von 4 ccm absolutem Alkohol aufgenommen wird, dass es, wie in Aether, so auch in Chloroform, Eisessig, Phenol, Benzol in jedem Verhältniss löslich ist. Handelt es sich darum, die Quantität des in Lösung befindlichen Nitroglycerins zu bestimmen, so empfiehlt es sich dasselbe durch Kali zu zersetzen und die Menge des gebildeten Kaliumnitrits colorimetrisch zu ermitteln; aus dieser lässt sich mit Hilfe der oben angebenen Gleichung der Nitroglyceringehalt berechnen. Rahtemann.

Ueber α-Diäthylamidobuttersäure von E. Duvillier *(Compt. rend.* 100, 860—862). Man giesst α-Brombuttersäure (1 Molekül) langsam in eine concentrirte, wässrige Lösung von Diäthylamin (circa 3 Moleküle), erhitzt das Gemisch 8—10 Stunden am Rückflusskühler, setzt überschüssige Barytlösung hinzu, vertreibt überschüssiges Diäthylamin durch Kochen, fällt den Baryt mit Schwefelsäure, setzt die Base durch Silberoxyd in Freiheit, fällt gelöstes Silber mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat zu einem Syrup ein. Letzterer wird zur Reinigung einige Tage bei 60° mit suspendirtem Kupferoxydhydrat digerirt, dann eingeengt, wobei sich diäthylamidobuttersaures Kupfer, $C_{16}H_{32}N_2CuO_4$, in tiefviolettrothen, sehr leicht in Wasser

und Alkohol löslichen Krystallen absetzt. Die aus dem Salz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene freie Säure ist äusserst leicht in Wasser, etwas weniger in absolutem Alkohol, sehr wenig in Aether löslich, erstarrt über Schwefelsäure zu äusserst zerfliesslichen Krystallen, welche, vorsichtig erhitzt, bei 135° schmelzen, dabei in geringem Grade sublimiren und bei höherer Temperatur unter Hinterlassung von etwas Kohle destilliren. Gabriel.

Benzylmethylanilin von James H. Stebbins jr. (*Amer. Chem. Soc.* 7, 42). Verfasser theilt in einer vorläufigen Notiz mit, dass er durch Erhitzen von 1 Theil Methylanilin mit 2 Theilen Benzylchlorid und nachheriges Destilliren eine zwischen 317° und 360° siedende Fraktion von aromatischem Geruche erhalten hat, welche wahrscheinlich Benzylmethylanilin enthält. Ruhemann.

Benzoylessigsäure und Derivate von W. H. Perkin jr. (*Chem. Soc.* 1885, I, 240 *diese Berichte* XVI, 2128 und 2136). Schotten.

Ueber Diphtalyl von C. Graebe und H. Schmalzigaug (*Ann.* 228, 126—140). Verfasser theilen die ferneren, bei Bearbeitung des Diphtalyls erhaltenen Resultate mit (vgl. *diese Berichte* XV, 1673), welche die Auffassung des Diphtalyls als Bilacton

$$CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\}C = C\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\}CO$$

stützen.

Das Bromid des Diphtalyls $CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\}CBr.CBr.\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\}CO$ löst sich in ca. 30 Theilen warmen und 60 Theilen kalten Chloroforms. Das entsprechende Chlorid $C_{16}H_8Cl_2O_4$ wird mittelst Phosphorpentachlorides aus Diphtalyl bei 160° oder aus Diphtalyllactonsäure (siehe unten) bei mässiger Wärme bereitet, es erweicht bei 230° und schmilzt bei 245° (Ador's zweifach gechlortes Diphtalyl) Diphtalylbromid wird durch alkoholische Kalilauge in Diphtalsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.CO.C_6H_4.CO_2H$ übergeführt, welche aus Alkohol umkrystallisirt bei 266—269° schmilzt. Wenn man Diphtalyl unter Luftabschluss in alkoholischer Kalilauge löst und unter Luftabschluss Säure hinzufügt, so fällt Diphtalyllactonsäure $CO_2H.C_6H_4.C(OH):C\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\}CO$, welche in alkalischer (gelber) Lösung unter Sauerstoffaufnahme in Diphtalsäure übergeht, aus Alkohol umkrystallisirt werden kann, sich durch concentrirte Schwefelsäure bei 100° oder beim Erwärmen auf 200—220° in Diphtalyl verwandelt und schnell auf 235—240° erhitzt, sich unter partieller Schmelzung und Aufschäumen zersetzt; ihre Lösung in Ammoniak scheidet beim Erwärmen eine in Alkohol, Aether und Chloroform wenig, in heissem Eisessig besser lösliche Substanz $C_{16}H_9NO_3$ ab, welche noch nicht

bei 374°, dagegen bei der Temperatur des siedenden Schwefels schmilzt. Bei Digestion von Diphtalyl mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge bei 100° scheiden sich Krystalle, anscheinend eines Kaliumsalzes der Diphtalyldilactonsäure aus. Hydrodiphtalyllactonsäure $CO_2H.C_6H_4.CH_2{-}{-}CH\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\}CO$ (Wislicenus' Hydrodiphtallactonsäure) entsteht aus Diphtalyl beim Erwärmen mit Zinkstaub und verdünntem Alkali; sie löst sich leicht in Chloroform und heissem, wenig in kaltem Alkohol, kaum in Wasser und schmilzt bei 197—198°; ihr farbloses Silbersalz $C_{16}H_{11}O_4Ag$ und ihr grünes Kupfersalz $(C_{16}H_{11}O_4)_2Cu$ sind wasserunlösliche Niederschläge.

Gabriel.

Ueber die Constitution der Isuvitinsäure von Joseph Schreder (*Monatsh. f. Chem.* 6, 168—171). Isuvitinsäure, welche nach Hlasiwetz und Barth durch Kalischmelze des alkohollöslichen Antheils von Gummigutt bereitet wurde, schmilzt bei 175°, geht durch Oxydation mit Chamäleon in Phtalsäure, und durch Kalischmelze in β-Toluylsäure (Schmelzp. 102°) über; sie ist demnach eine *o*-carboxylirte Phenylessigsäure (Homo-*o*-phtalsäure) und folglich identisch mit der Phenylessig-*o*-carbonsäure von Wislicenus (*diese Berichte* XVIII, 172).

Gabriel.

Ueber Phosphorsellinsäure von Hugo Schiff (*Ann.* 228, 56—72). Die wesentlichen Punkte vorliegender Abhandlung sind bereits in *diesen Berichten* XVIII, Ref. 158 mitgetheilt; aus der ausführlichen Beschreibung ist nachzutragen, dass die Phosphorsellinsäure $C_{40}H_{36}P_4O_{24}$ mit basischem Bleiacetat ein Bleisalz von der Formel $C_{40}H_{22}Pb_7P_4O_{24}$ als schweres, violettes Pulver ergiebt, welches durch Digestion mit basischem Bleiacetat in die grauviolette Verbindung $C_{40}H_{25}(PbOH)_{11}P_4O_{24}$ übergeht; letztere zersetzt sich bei 160° in $6H_2O + C_{40}H_{24}Pb''(Pb_2O)_5''P_4O_{24}$. Die ammoniakalische Lösung der Acetylphosphorsellinsäure $C_{40}H_{33}(C_2H_3O)_3P_4O_{24}$, einer dunkelvioletten, fast schwarzen Substanz, lässt auf Zusatz von basischem Bleiacetat einen violetten Körper $C_{40}H_{25}(C_2H_3O)_3(PbOH)_8P_4O_{24}$ fallen. Das Phosphorsellanilid $C_{40}H_{34}(NHC_6H_5)_2P_4O_{22}$ liefert ein Bleisalz $C_{40}H_{25}Pb_{4\frac{1}{2}}(C_6H_5NH)_2P_4O_{22}$. Die Analysen der Paraphosphorsellinsäure (aus Paraorsellinsäure) stimmen am besten auf die Formel $P_2(C_8H_6O_4)_5$.

Gabriel.

Ueber Nitrobenzalmalonsäuren von C. Stuart (*Chem. Soc.* 1885, I, 155—159). Wird ein Gemisch von Eisessig, Malonsäure und Orthonitrobenzaldehyd acht Stunden auf 60° erwärmt, dann mit Wasser versetzt und die Lösung nach Abfiltriren von nicht umgesetztem Nitrobenzaldehyd mit Aether ausgeschüttelt, so nimmt der Aether *o*-Nitrobenzalmalonsäure, $C_6H_4(NO_2)\cdot CH:C:(CO_2H)_2$, auf. Durch Ein-

dampfen mit Wasser wird sie von Essigsäure befreit. Durch Fällen ihrer ätherischen Lösung mit etwas Schwefelkohlenstoff scheidet man zunächst eine färbende Substanz aus, fällt dann die Säure aus dem Filtrat vollständig mit Schwefelkohlenstoff und krystallisirt sie aus Wasser um. Sie erscheint dann in weissen Nadeln, die bei 161° unter Kohlensäureabscheidung und Verkohlung schmelzen. Ein Bariumsalz fällt aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung in weissen Büscheln mit $2^1/_2$ aq. Dieses wird durch warmes Wasser in ein in harten, unlöslichen Nädelchen krystallisirendes Salz verwandelt mit 1 Molekül Wasser, das bei 160° noch nicht entweicht. Beide Salze enthalten dieselbe Säure, die sich durch ihre Beständigkeit gegen kochendes Wasser von der isomeren Parasäure (diese Berichte XVI, 2676) und der *m*-Nitrobenzalmalonsäure unterscheidet. Letztere, in derselben Weise dargestellt, wie die Orthosäure, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 205° und zerfällt dabei in Kohlensäure und *m*-Nitrozimmtsäure. Benzalmalonsäure wird durch kalte rauchende Salpetersäure sofort zu *p*-Nitrobenzaldehyd und *p*-Nitrobenzoësäure; ihr Aethylester aber lässt sich nitriren. Es bilden sich, wenn die Reaktion in einer Kältemischung vorgenommen wird, 48 pCt. *p*-Nitrobenzalmalonsäureester und 21 pCt. *o*-Nitrobenzalmalonsäureester. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol fällt der erstere in feinen, langen Prismen, Schmelzpunkt 94°; die Orthoverbindung aus den Mutterlaugen in Rhomben, Schmelzpunkt 53°. Beim Kochen mit einem Gemisch von gleichen Theilen Eisessig und concentrirter Schwefelsäure werden die Ester verseift. Schotten.

Beiträge zur Ermittelung der chemischen Constitution des Isatins von H. Kolbe (*Journ. pr. Chem.* 30, 467—483). Die schon *in diesen Berichten* XVII, Referat 488 erwähnte Darstellung der Isatosäure aus Isatin geschieht zweckmässig in folgender Weise. Fein gepulvertes Isatin (100 g) übergiesst man in einer geräumigen Kochflasche mit ca. 600 g Eisessig, der Hälfte der im Ganzen zu verwendenden Menge desselben. Die Chromsäure (200 g) wird in Portionen von 30—35 g auf einen lose mit einem Glasstab verschlossenen Trichter gebracht und daselbst mit einem Theil der übrigen 600 g Eisessig übergossen. Die Lösung lässt man durch Heben des Glasstabs langsam zu dem Isatin im Kolben fliessen, der sich unter gelindem Aufwallen des Gemisches erwärmt und durch Eintauchen in Eiswasser gekühlt werden muss. Nach völligem Erkalten des Gemisches wird die Procedur mit einer neuen Menge Chromsäure unter fortwährendem Umschwenken des Kolbens wiederholt und Sorge getragen, dass die Temperatur 50° nie übersteigt, weil sonst partielle Zersetzung des Reaktionsproduktes eintritt. Aus der immer dunkler werdenden Flüssigkeit scheidet sich, wenn etwa die Hälfte der Chromsäure zugesetzt

ist, eine braune flockige Substanz aus, deren Menge mehr und mehr zunimmt. Nach Einbringen aller Chromsäure lässt man den Kolben 12 Stunden in kaltem Wasser stehen. In diesem Stadium enthält das Produkt noch keine Isatosäure. Zur Vollendung der Oxydation stellt man daher den Kolben einige Stunden in Wasser von 40—50° und dann noch einige Stunden in solches von 60°. Schon bei dem schwächeren Erwärmen geht die braune flockige Masse zum Theil in Krystalle über, während die Lösung immer mehr die graue Farbe der Chromoxydsalze annimmt. Nachdem die Abscheidung durch Eingiessen des Kolbeninhaltes in 500 ccm stark verdünnter Schwefelsäure vollständig geworden ist, sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, wäscht mit Wasser aus und saugt ihn trocken. Er besteht aus fast reiner Isatosäure; von 100 g Isatin 80 g oder 72 pCt. der berechneten Menge. Vollkommen gereinigt wird sie durch Umkrystallisiren aus siedendem Aceton, aus welchem sie beim Erkalten in gelben, harten, nahezu rectangulären Prismen ausfällt. Sie schmilzt bei 230° unter Entwickelung von Kohlensäure und Sublimation geringer Mengen einer in Nadeln krystallisirten Substanz. Von Chloroform und Benzol wird die Isatosäure ziemlich schwer, von Alkohol und Eisessig schwer, von Aether sehr wenig gelöst. Von siedendem Aceton sind 23 Theile zur Lösung nöthig. Kochendes Wasser und kochender Alkohol spalten allmählich Kohlensäure ab, resp. ätherificiren einen Theil der Säure. Neben Kohlensäure entsteht unter der Einwirkung des Wassers und der verdünnten Säuren oder auch der concentrirten Salzsäure nur Anthranilsäure. (Vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 611.) Beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Isatosäure entsteht das salzsaure Salz des Aethylesters der Anthranilsäure in gelblichen Nadeln; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, bei 170° schmelzend und nur zum Theil unzersetzt sublimirend. Der aus dem salzsauren Salz durch Wasser abgeschiedene Anthranilsäureäthylester ist ein stark lichtbrechendes, bei etwa 260° siedendes Oel. Basen zerlegen die Isatosäure schon in der Kälte in Kohlensäure und Anthranilsäure; Ammoniak, in Lösung oder als Gas, in Kohlensäure und Anthranilsäureamid, welches sich aus der ammoniakalischen Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen abscheidet. Es ist in warmem Wasser und Alkohol reichlich löslich, schmilzt bei 108° und destillirt bei etwa 300° unter schwacher Zersetzung. Aus Chloroform scheidet es sich in grossen weissen Blättchen ab; in Aether löst es sich schwer, in Benzol kaum. Von Natronlauge wird es langsam, von Salzsäure sehr leicht in Anthranilsäure übergeführt. Das mittelst Anilin bei 60° dargestellte Anthranilsäureanilid krystallisirt aus Alkohol in farblosen Säulen, Schmelzpunkt 126°. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton. Salzsäure zerlegt es allmählich in seine Componenten. In Salpetersäure von 1.43 specifischem

Gewicht löst sich die Isatosäure ohne Erwärmung und ohne merkliche Gasentwickelung. Nach mehreren Stunden erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, der, auf Glaswolle abgesogen und aus gleichen Theilen Alkohol und Aceton umkrystallisirt, in schönen perlmutterglänzenden Blättern erscheint. Er besteht aus Nitroisatosäure. Die salpetersauren Mutterlaugen enthalten dieselbe Säure. Sie schmilzt unter Zersetzung zwischen 220 und 230°, ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Eindampfen mit Salzsäure oder längerem Kochen mit Wasser zerfällt sie in Kohlensäure und *m*-Nitroanthranilsäure, deren Barytsalz in spitzen, rothgelben Nadeln mit 3 Molekülen aq. krystallisirt. Das durch warmes Ammoniakwasser hergestellte Nitroanthranilsäureamid krystallisirt in gelben Nadeln, die sich zwischen 200 und 210° zersetzen, in heissem Wasser und heissem Alkohol fast unlöslich sind, in Aceton sich leicht lösen. Von Zinn und Salzsäure wird die Nitroisatosäure in Kohlensäure und *α*-Diamidobenzoësäure verwandelt. In 70° warmem Wasser suspendirt, wird die Isatosäure durch eingeleitete salpetrige Säure zu *α*-Nitrosalicylsäure, Schmelzpunkt 228° (Hübner, *Ann. Chem.* 195, 6). Die Auffassung der Isatosäure als Benzoylcarbonsäure, welche eins der Phenylwasserstoffatome durch ein Atom einwerthigen Stickstoffs ersetzt enthält, und des Isatins als Aldehyd dieser Stickstoffbenzoylcarbonsäure wird von Kolbe aufrecht erhalten. Schotten.

Ueber Isatosäure, Nachtrag zu vorstehender Abhandlung von E. von Meyer (*Journ. pr. Chem.*, 30, 484—487.) Verfasser sträubt sich dagegen, die Isatosäure für vollkommen identisch mit der Anthranilcarbonsäure von Friedländer und Wleugel (*diese Berichte* XVI, 22, 27) zu erklären und ist geneigt, ähnliche Unterschiede zwischen beiden anzunehmen, wie sie von Kolbe zwischen Salylsäure und Benzoësäure angenommen wurden. Durch Chromsäure oder übermangansaures Kali und warmen Eisessig, ebenso durch Zinkstaub und warmen Eisessig wird die Isatosäure, während ein Theil zersetzt wird, zum anderen Theil in farblose Prismen verwandelt, welche ohne Zweifel Anthranilcarbonsäure sind. Mit der Untersuchung des Verhaltens der Isatosäure zu Alkoholen, Säurechloriden und Halogenen ist der Verfasser noch beschäftigt. Schotten.

Ueber einige Verbindungen der Hydrazine mit Keton- und Aldehydsäuren von Alfred Elbers (*Ann.* 227, 340—357.) Im Anschluss an frühere Arbeiten E. Fischer's mit F. Jourdan und O. Hess (*diese Berichte* XVI, 2241 und XVII, 559) haben Verfasser Verbindungen einfacher primärer und secundärer aromatischer Hydrazine mit Phenylglyoxyl-, Glyoxyl-, Mesoxalsäure und Glyoxal untersucht; einige der erlangten Resultate sind bereits in *diesen Berichten*

XVII, 577 ff. mitgetheilt. Phenylhydrazinphenylglyoxalsäure, $C_6H_5 . N_2H . C(C_6H_5)CO_2H$, ist sehr leicht in Aether und Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform und Benzol, nicht in Ligroïn und Petroläther löslich, wird durch siedenden Alkohol partiell in Benzaldehyd verwandelt, zerfällt beim Erhitzen (165°) in Kohlensäure und Benzylidenhydrazin, und liefert in Alkali gelöst, mit Natriumamalgam reducirt, auf vorsichtigen Zusatz von Essigsäure einen in Essigäther fast unlöslichen und einen darin sehr leicht löslichen Körper (daneben ist Anilin entstanden). Ersterer ist Phenylamidoessigsäure, welche bei 295° allmählich unzersetzt sublimirt (nach Tiemann schmilzt sie dagegen 256°), letzterer ist Phenylhydrazidophenylessigsäure, $C_6H_5 . N_2H_2 . CH(C_6H_5) . CO_2H$, schmilzt unter Gasentwicklung bei 158°, ist sehr schwer in kaltem Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in Benzol, Chloroform, sehr leicht in Alkohol löslich. — Aethylphenylhydrazinphenylglyoxylsäure entsteht, wenn man Aethylphenylhydrazin in mässig verdünnter Essigsäure mit Phenylglyoxalsäure versetzt, die nach einigen Stunden abgeschiedene, zähe, gelbe Masse mit wenig Aether behandelt und das dabei restirende, gelbe Pulver mit Natronlauge behandelt: von letzterer wird aufgenommen die gewünschte Säure — sie erweicht bei 109°, schmilzt unter Blasenentwickelung bei 109.5°, ist wenig wasserlöslich und bildet aus äusserst wenig Alkohol rhombenförmige, gelbe Tafeln — während von der Natronlauge ungelöst bleibt eine gelbe, der vorigen ähnliche, bei 110.5° schmelzende Verbindung, welche nach der Zusammensetzung und dem Verhalten gegen Alkali das Amid der vorher erwähnten Säure, $(C_6H_5)(C_2H_5)N_2 : C(C_6H_5) . CONH_2$, sein könnte; die Säure selber liefert, mit Natriumamalgam behandelt, Aethylanilin und Phenylamidoessigsäure. Das aus Methylphenylhydrazin und Phenylglyoxylsäure in analoger Weise erhältliche gelbe Oel geht nach mehrtägigem Stehen in eine teigartige Masse über, welche bei analoger Behandlung Methylphenyl-Hydrazinphenylglyoxylsäure (gelbe, bei 116° schmelzende Tafeln) und deren Amid (?) (seidenglänzende, gelbe Nadeln) ergiebt; die Säure liefert, auf 120° erhitzt, Kohlensäure, Benzaldehyd, Methylanilin und Benzylidenmethylphenylhydrazin in farblosen Nadeln, welche bei 102° erweichen, und bei 104.5° schmelzen. Phenylhydrazinglyoxylsäure (vergl. l. c.), $C_6H_6N_2H . CHCO_2H$, ist sehr leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton, ziemlich schwer in Aether, Benzol und Chloroform, nicht in Petroleumäther löslich, wird durch Natriumamalgam in Phenylhydrazidoessigsäure übergeführt, welche in silberglänzenden, bei 157° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen auftritt, in Benzol, Aethylacetat und Aceton nur schwierig, in verdünnten Säuren leicht löslich ist und aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. — Aethylphenylhydrazinglyoxylsäure (aus Aethylphenylhydrazin

u. s. w.) wird aus ätherischer Lösung durch Petroleumäther in weissen bei 121° schmelzenden Nadelsternen gefällt, ist sehr schwer in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Essigäther, Eisessig, Aceton und Chloroform löslich und krystallisirt schön aus heissem Benzol. — Phenylhydrazinmesxoalsäure (cfr. l. c.), $C_6H_5N_2HC(CO_2H)_2$, schmilzt nicht constant zwischen 158—164°, krystallisirt aus den üblichen Lösungsmitteln und ist leicht in Aether, wenig in Chloroform, nicht in Petroleumäther löslich. — Aethylphenylhydrazinglyoxal $[(C_6H_5)(C_2H_5)N_2:CH-]_2$ entsteht, wenn man zur schwach salzsauren Lösung von rohem Aethylphenylhydrazin Glyoxal-Natriumdisulfit fügt; die entstehende Fällung schiesst aus Alkohol in gelben Nadeln an, welche bei 148° erweichen, bei 149.5° schmelzen und sich in Benzol, Aethylacetat, Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in Aether und Alkohol schwerer lösen. Gabriel.

Verbindungen des Benzaldehyds mit salzsaurem Anilin und Zinnchlorid von Alfred Elbers (*Ann.* **227**, 357—359). Setzt man zu einer Lösung von Anilin in concentrirter Salzsäure Benzaldehyd, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten in feinen, gelben Nadeln wieder ausfällt; selbige zerlegen sich durch Wasser unter Abscheidung von Benzaldehyd, hinterlassen beim Trocknen über Kalk Anilinchlorhydrat, enthalten diese beiden Componenten zu gleichen Molekülen und sind nur bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure beständig. Aus Bittermandelöl, Anilin und Zinnchlorid bildet sich in salzsaurer Lösung eine der vorigen ähnliche Verbindung, welche die drei Componenten in dem Molekularverhältniss 3:2:1 enthält und beim Trocknen ebenfalls, wenn auch schwieriger Benzaldehyd verliert. Gabriel.

Ueber Benzylindol von Otto Antrick (*Ann.* **227**, 360—365). Die Versuche schliessen sich an die Arbeit von E. Fischer und O. Hess (*diese Berichte* XVII, 559). 10 g Benzylanilin werden in 125 g Alkohol gelöst, mit 6 g concentrirter Schwefelsäure und darnach unter Kühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und die Lösung in das 3—4fache Volumen Wasser gegossen: es fällt Benzylphenylnitrosamin aus, welches gelbe, bei 58° schmelzende, in den üblichen Lösungsmitteln leicht lösliche, Nadeln bildet. Das Nitrosamin wird in der 7fachen Menge Alkohol gelöst, mit überschüssigem Zinkstaub und allmählich mit Eisessig versetzt (bis zum Verschwinden der Liebermann'schen Reaktion), darnach auf dem Wasserbad erwärmt, colirt und abgepresst, die heissfiltrirte Lösung auf 1/4 eingedampft, mit wenig Wasser und überschüssigem Alkali versetzt, darauf mit Aether ausgeschüttelt, welcher (benzylanilinhaltiges) Benzylphenylhydrazin, ein gelbes Oel, aufnimmt. Letzteres liefert mit Brenztraubensäure ein rothbraunes Oel, welches haupt-

sächlich aus Benzylphenylhydrazinbrenztraubensäure besteht; sie geht durch Erwärmen mit 15 Theilen 20procentiger Salzsäure zunächst in Lösung und bald darnach fällt Benzylindolcarbonsäure, $C_{16}H_{13}NO_2$, quantitativ aus, welche farblose, bei 195° unter Schäumen schmelzende Nadeln bildet, fast gar nicht von Benzol und kaltem Wasser, schwer von Ligroïn, Chloroform und heifsem Wasser, leicht von Aether, heissem Alkohol und Eisessig gelöst wird, aus alkalischen Lösungen durch Säure wieder ausfällt und über den Schmelzpunkt erhitzt (200—205°, schliesslich 212—215°) in Benzylindol, $C_{15}H_{13}N$, übergeht. Es wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, schmilzt bei 44.5°, riecht schwach, bildet schwach gelbliche, derbe Nadeln und löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln. Das Benzylindol, besser noch die Benzylindolcarbonsäure geht durch Oxydation in Benzylpseudisatin, $C_{15}H_{11}NO_2$, über: man suspendirt die Säure zu dem Ende in Wasser, löst sie in möglichst wenig Alkali, und fügt diese Lösung zu einer gekühlten, ganz schwach alkalischen von Natriumhypochlorit: Es fällt das Chlorid in gelblichen Flocken aus; selbige werden abfiltrirt, mit alkoholischer Natronlauge gelinde erwärmt, der Alkohol wird verjagt, und aus dem Rückstand durch Wasser ein erstarrendes Oel abgeschieden, welches an Aether Benzylpseudisatin abgiebt; dasselbe krystallisirt in seidenglänzenden rothen Nadeln, schmilzt bei 131°, ist in Aether und Alkohol leicht, in heissem Wasser schwer, in kaltem fast gar nicht löslich.

Gabriel.

Ueber einige Verbindungen des Diacetonamins mit Aldehyden von Otto Antrick (*Ann.* 227, 365—383). Wie Heintz aus Diacetonamin und Acet- resp. Benzaldehyd Vinyl- resp. Benzaldiacetonamin bereitete (*diese Berichte* XI, 675, 1826; vergl. auch E. Fischer, ebend. XVI, 1604; XVII, 1796), hat Verfasser aus demselben Amin und Valeraldehyd, Oenanthol, Zimmt-, Anis-, Paroxybenzaldehyd und den drei Nitrobenzaldehyden die folgenden Verbindungen erhalten. Valerdiacetonamin,

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2.CH.CH_2.CH\cdots CH_2\cdots CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad NH.C(CH_3)_2.CH_2 \end{array},$$

entsteht, wenn man 1 Theil Diacetonaminoxalat in 3 Theilen siedenden Alkohols löst, filtrirt, 1 Theil Valeraldehyd hinzufügt und 10 Stunden kocht. Das abgeschiedene Oxalat, $(C_{11}H_{21}NO)_2C_2H_2O_4$, wird heiss abfiltrirt und schiesst aus heissem, verdünntem Alkohol in Nadelsternen an, welche bei 190° unter Zersetzung schmelzen. Das Salz wird in ganz verdünnter Salzsäure gelöst, stark mit Alkali übersättigt, die Base mit Aether ausgeschüttelt, welche, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether, derbe, bei 15° erweichende, bei 21—22° schmelzende Nadeln darstellt; sie ist leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroïn,

fast gar nicht in Wasser löslich, ihre Lösungen reagiren stark alkalisch, ihr Platinsalz schmilzt bei 205°, ihr Bromhydrat bei 216°. Mit der berechneten Menge Natriumamalgam in gut gekühlter, stets schwach salzsauer Lösung behandelt, giebt die Base ein Oel, wahrscheinlich Valerodiacetonalkamin, welches mit Schwefelsäure bei 100° in das Sulfat einer Base, gewiss Valerdiacetonin, übergeht. Oenanthdiacetonamin, $(C_7H_{14})(C_6H_{11}NO)$, in analoger Weise bereitet, schmilzt bei 29.5°, krystallisirt in Nadeln, ist in den üblichen Lösungen leicht, in Wasser fast gar nicht löslich. Cinnamdiacetonamin, $C_{15}H_{19}NO + \frac{1}{2}H_2O$, bildet gelbe, bei 49° schmelzende Nadeln, welche über Schwefelsäure unter Abgabe des Wassers in einen gelben Syrup übergehen; es ist wenig in Wasser, leicht in den üblichen Lösungsmitteln löslich. *p*-Oxybenzaldiacetonamin bildet im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Verbindungen ein saures Salz, $C_{13}H_{17}NO_2 . C_2H_2O_4$, welches schwer in Alkohol und kaltem Wasser lösliche, bei 193° unter Zerfall schmelzende Prismen darstellt. Anisdiacetonamin, $C_{14}H_{19}NO_2$, ist ein Oel; sein Oxalat krystallisirt in Blättchen, welche bei 210° unter Zersetzung schmelzen. *α*-Nitrobenzaldiacetonamin, $C_{13}H_{16}N_2O_3$, bildet ein reingelbes Oel; sein Oxalat, resp. Chlorhydrat zersetzt sich bei ca. 190°, resp. 200°, sein Platinsalz schmilzt unter Zerfall bei 193°. Die isomere Metaverbindung ist der Orthoverbindung ähnlich, ihr Oxalat zersetzt sich bei 200°, ihr Chlorhydrat, resp. Platinsalz schmilzt bei 208°, resp. 203° unter Zersetzung; sie geht durch Behandlung mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung in *m*-Amidobenzaldiacetonamin, ein reingelbes Oel, über, welches leicht in den üblichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroïn, ziemlich in heissem Wasser löslich ist, und ein bei 113° schmelzendes Oxalat, $C_{13}H_{18}N_2O . C_2H_2O_4$, bildet. *p*-Nitrobenzaldiacetonamin schiesst aus Aether in schwachgelben, bei 142.5° schmelzenden Nadeln an, löst sich ferner in Alkohol und Chloroform, schwer in Chloroform, fast gar nicht in Ligroïn; das Chlorhydrat enthält 1 Molekül Krystallwasser und schmilzt bei ca. 206° unter Verkohlung, das Platinsalz bei 218° unter Zersetzung. Die ölförmige Amidoverbindung bildet wie die *p*-Verbindung ein saures Oxalat.

Diacetonamin erstarrt in Berührung mit festem Alkali nach einiger Zeit (ca. zwei Tage) zu einem Krystallkuchen, welcher durch Behandlung mit Aether und Ligroïn schwachgelbe, bei 83° schmelzende Kryställchen von Diacetonaminanhydrid, $C_{12}H_{24}N_2O$ ($= 2C_6H_{13}NO - H_2O$), liefert; selbiges ist leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Aether und Ligroïn löslich. Die alkalisch reagirende, wässrige Lösung liefert beim Kochen in Ammoniak Diacetonamin und anscheinend Mesityloxyd. Durch die Existenz dieses Anhydrides wird der zu hohe Kohlenstoffgehalt bei den Analysen des Diacetonamins (*Ann.* 174, 159) erklärt. Gabriel.

Ueber die β-Pyridintricarbonsäure von R. Voigt (*Ann.* 228, 29—55). β-Collidin (symmetrisches, aus Hydrocollidindicarbonsäurediäther, *diese Berichte* 15, 2912) wird zu je 6—8 g mit Chamäleon (6 Mol. auf 1 Mol. Säure) am Rückflusskühler bis zur Entfärbung der Lösung gekocht, das mit den Auskochungen des Niederschlages vereinte Filtrat stark eingeengt und die erkaltete Lösung durch einen nicht zu bedeutenden Ueberschuss nicht concentrirter Schwefelsäure gefällt. Die Fällung wird nach 24 Stunden abfiltrirt, gewaschen und getrocknet, mit Alkohol und Salzsäuregas ätherificirt und die Lösung verdunstet, wobei Pyridintricarbonsäureäthyläther auskrystallisirt, während die Aether der gleichfalls entstandenen Lutidinmono- und Picolindicarbonsäure flüssig sind. Der Aether liefert mittelst Barythydrats verseift etc. die freie Säure $C_5H_2N(CO_2H)_3 + 2H_2O$ in sphäroidisch gruppirten weissen Nadeln, ist leicht in heissem Wasser, schwerer in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser und wenig in Aether löslich, schmeckt sauer, dann bitter und schmilzt unter vorheriger Bräunung bei 227° unter Kohlensäureentwicklung. Ihre neutralen Salze sind, die der Alkalien und des Magnesiums ausgenommen, in Wasser schwer löslich und entstehen aus der freien Säure und den betreffenden Acetaten. Nur das neutrale Kaliumsalz $C_5H_2N(CO_2K)_3 + 5H_2O$ wird aus dem Ammoniumsalz und Kaliumacetat erhalten (es bildet Nadeln resp. Säulen), während aus der Säure und Kaliumacetat das zweifach-saure Salz $C_5H_2N(CO_2K)(CO_2H)_2 + H_2O$ in feinen Nädelchen erhalten wird. Das Calciumsalz $[C_5H_2N(CO_2)_3]_2Ca_3 + 4H_2O$ scheidet sich in Kryställchen ab, das Bariumsalz $[C_5H_2N(CO_2)_3]_2Ba_3 + 6H_2O$ ist eine flockige Fällung und giebt mit Salzsäure abgedampft das gut krystallisirende zweifach-saure Salz $[C_5H_2N(CO_2H)_2CO_2]_2Ba + 4H_2O$; das Magnesiumsalz $(C_8H_2NO_6)_2Mg_3 + 12H_2O$ tritt in weissen Nadeln, das Kupfersalz $(C_8H_2NO_6)_2Cu_3 + 12H_2O$ in kleinen Krystallen, das Silbersalz $C_8H_2NO_6Ag_3 + 1^1/_2H_2O$ als gelatinöser Niederschlag auf. Der obengenannte Triäthyläther ist in Aether und heissem Alkohol leicht, in Wasser fast nicht löslich, bildet kleine, zuweilen verzweigte, bei 127.5° schmelzende Nadeln, und giebt mit alkoholischem Ammoniak bei 160° haarfeine, über 280° schmelzende Nadeln eines Amides. Die vorstehend beschriebene Säure erwies sich durchaus identisch mit Böttinger's β-Pyridintricarbonsäure (*diese Berichte* XIII, 2048, XIV, 69, XVII, 94) aus Uvitoninsäure, wenn man die Vorsicht gebrauchte, das Oxydationsprodukt der letztgenannten Säure nach dem oben besprochenen Verfahren zu reinigen; alsdann zeigt sich auch an den Salzen völlige Uebereinstimmung. Durch Sublimation der wasserfreien Tricarbonsäure entsteht ein Gemenge, in welchem nur Isonicotinsäure mit Sicherheit sich erkennen liess. — Letztere wird von Skraup als Ortho-, von Hoogewerff und van Dorp

als Parapyridincarbonsäure aufgefasst. Die beiden letztgenannten Forscher stützen sich bei ihrer Beweisführung u. A. darauf, dass 3 Pyridindicarbonsäuren nämlich Cinchomeronsäure, Lutidinsäure und Böttinger's Pyridindicarbonsäure beim Erhitzen Isonicotinsäure entstehen lassen. Verfasser hat desshalb Böttinger's Pyridindicarbonsäure, in der Erwartung, sie mit Lutidinsäure identisch zu finden, nochmals aus Uvitoninsäure resp. Picolinmonocarbonsäure nach Maassgabe der obigen Darstellungen gereinigt, und ihren Schmelzpunkt bei 239—240° (Böttinger fand 234—235,5°) gefunden; sie enthält 1 Mol. Krystallwasser, bildet sternförmig gruppirte Täfelchen oder Blättchen, löst sich viel leichter in heissem als kaltem Wasser, giebt krystallisirte Blei-, Barium- und Silbersalze, ein pulvriges Kupfer- und krystallinisches Calciumsalz und liefert mit Phosphorpentachlorid ein bei 203° schmelzendes Chlorid. Hiernach sind Pyridindicarbon- und Lutidinsäure nicht identisch. Wahrscheinlich enthält eine der 3 Pyridindicarbonsäuren ein Carboxyl ursprünglich gar nicht in der *p*-Stellung, sondern es tritt erst beim Erhitzen an diese Stelle. Gabriel.

Ueber das Verhalten der Gallensäuren zu Leim und Leimpepton von Friedrich Emich (*Monatsh. f. Chem.* 6, 95—102.) Verfasser haben früher (*diese Berichte* XVI, 974) u. A. gezeigt, dass Taurocholsäure mit nicht peptonisirtem Eiweiss Fällungen giebt, während sie das peptonisirte nicht niederschlägt. Verfasser untersuchen in ähnlicher Weise nunmehr den Leim, welcher das Eiweiss in animalischer Kost begleitet und selbiges zu ersetzen vermag, auf sein Verhalten gegen Gallensäure. Die Versuche ergeben, dass Leimlösungen nicht durch Glycocholsäure, aber durch Taurocholsäure gefällt werden und zwar entstehen in verdünnten oder warmen Lösungen feine, zu Harzmassen sich zusammenballende Tröpfchen, in kalten oder concentrirten flockige, sich zu Klumpen vereinigende Niederschläge; selbige enthalten Leim und Taurocholsäure in wechselnden Verhältnissen, treten noch in einer Leimlösung von 1 : 300000 nach 5 Minuten als Opalescenz auf, lösen sich in überschüssigem Leim, und halten den Leim hartnäckig fest. — Leimpepton, durch Erhitzen von Gelatine auf 120°, Dialysiren gegen Chloroformwasser und Eindampfen des Diffusates gewonnen, gab zwar mit Taurocholsäure eine Fällung; allein das Filtrat wurde mit Phosphorwolframsäure und Tannin gefällt und zeigte mit Kupfersulfat und Kali Biuretreaction, enthält also den Theil des entstandenen Productes, welcher durch die Gallensäure nicht fällbar und vermuthlich reines Leimpepton ist, dessen Verhalten dann in dieser Hinsicht mit dem des gewöhnlichen Peptons übereinstimmen würde. — Eine Gallensäure aus Menschengalle verhielt sich der Taurocholsäure analog.

Im Allgemeinen verhalten sich also die Gallensäuren zu Leim und Eiweiss sowie zu deren Peptonen analog. Gabriel.

Ueber die wichtigsten Bestandtheile von Illicium religiosum von J. F. Eijkman (*Rec. trav. chim.* IV, 32—54). Das flüchtige Oel der Blätter von Illicium religiosum (Japanisch Shikimino-ki) besteht 1) aus Eugenol, 2) aus Shikimen, 3) aus Shikimol. Das Shikimen ist ein Terpen, dessen Dampfdichte auf die Formel $C_{10}H_{16}$ deutet. Es gelang jedoch nicht es vollständig von einem sauerstoffhaltigen Körper zu befreien, weshalb die Analyse unvollständig blieb. Es siedet bei 170°; seine Dichte wurde gefunden = 0.865. Es besitzt einen an Citrusöle erinnernden Geruch und färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure orangeroth. Durch Salpetersäure wird es zerstört. — Das Shikimol besitzt nach Analyse und Dampfdichte die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_2$, siedet bei 229—231° und erstarrt bei niedriger Temperatur; der Schmelzpunkt liegt bei 8°. Es ist identisch mit dem Safrol (aus Sassafras officinalis). Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird es in Piperonylsäure, $C_8H_6O_4$, übergeführt. Der Verfasser nimmt darum in dem Shikimol oder Safrol ein an Sauerstoff gebundenes Methylen und eine Allylgruppe an und giebt ihm die Formel $C_6H_3\left\langle\begin{matrix}O\\O\\C_3H_5\end{matrix}\right\rangle CH_2$, indem er es dem Anethol und dem Eugenol an die Seite stellt. Die Berechtigung dieser Formel wird erörtert im Vergleich zu dem Schema $C_6O_2\left\langle\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3\end{matrix}\right.$, welches von Poleck (*diese Berichte* XVII, 1940) für das Safrol aufgestellt worden ist. Der Verfasser findet sie in vollkommener Uebereinstimmung mit dem optischen Verhalten der Substanz. Es ergab sich nämlich nach seinen Beobachtungen als Molekularrefraktion (für den Theil A der Cauchy'schen Formel) MA = 74.95 pCt. nach der Formel von Brühl, und 44.04 pCt. nach der von Landolt, während sich bei Zugrundelegung seiner Strukturformel aus den Atomrefraktionen unter Berücksichtigung der mehrfachen Doppelbindungen die Werthe 74.9 resp. 43.98 pCt. berechnen. — In den Früchten von Illicium religiosum wurden gefunden 1) Protocatechusäure, 2) Shikiminsäure, 3) Shikimipicrin. Die Shikiminsäure kann durch Digestion mit Aether, worin sie fast unlöslich ist, von der Protocatechusäure befreit werden. Die weitere Reinigung geschah mit Hilfe des leicht löslichen Kalk- und Bleisalzes. Sie bildet ein krystallisches Pulver, sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich, unlöslich in Chloroform. Die wässerige Lösung besitzt saure Reaktion. Die Metallsalze sind leicht löslich. Bei der Behandlung mit Goldchlorid in alkalischer Mischung entsteht Oxalsäure. Bei der Destillation bildet sich unter Kohlensäureentwickelung ein Phenol; bei der Kalischmelze entsteht Protocatechusäure. Die Shikiminsäure schmilzt bei 178—180°, ist einbasisch und wahrscheinlich nach der Formel $C_7H_{10}O_5$ zusammengesetzt. Sie ist stark

linksdrehend. Ihre specifische Rotation beträgt $[\alpha]_D = -200^0$. — Das Shikimipicrin bildet grosse durchsichtige Krystalle vom Schmelzpunkt 200°; es ist leicht in Wasser löslich; die Lösung verhält sich gegen Lacmus neutral und besitzt einen stark bitteren Geschmack. Seine Zusammensetzung ist entweder $C_7H_{10}O_3$ oder $C_{10}H_{14}O_4$.

Mylius.

Ueber die aus den Chinolinbasen sich ableitenden Farbstoffe von Oechsner de Coninck (*Rec. trav. chim.* IV, 58—60). Der Verfasser bestätigt die von Hoogewerff und van Dorp (*diese Berichte* XVIII, 74) gemachte Beobachtung, dass das Aethylchinaldinjodid für sich allein mit alkoholischem Kali erhitzt, einen rothen krystallisirbaren Farbstoff giebt, entgegen den Angaben von Spalteholz. Ein ähnlicher Farstoff entsteht aus dem Propylchinaldinjodid. Zum Schluss wird eine Analyse des von Spalteholz beschriebenen Körpers (aus Chinolin und Chinaldin) mitgetheilt, welche zu Gunsten der von Hoogewerff und van Dorp aufgestellten Formel $C_{23}H_{23}N_2J$ spricht, während Spalteholz $C_{23}H_{25}N_2J$ angiebt.

Mylius.

Krystallographische Studien über einige Derivate des Chinolins und Lepidins von A. Arzruni und H. Traube (*Rec. trav. chim.* IV, 61—64). Es werden die Krystallformen, 1) des Amyllepidinjodids, 2) des Amylchinolinjodids, 3) des Aethylchinolinjodids beschrieben; alle drei Verbindungen gehören zum monosymmetrischen System.

Mylius.

Chininsulfat des Handels; seine Zusammensetzung und Prüfung von W. F. Koppeschaar (*Pharmac. Journ.* III, 809—813). Das Chininsulfat des Handels enthält neben anderen Alkaloiden fast immer Cinchonidin, welches durch Umkrystallisiren daraus nicht entfernt werden kann; als die beste Methode, den Gehalt an Chinin und Cinchonidin zu bestimmen, betrachtet Verfasser die von Oudemans vorgeschlagene, wonach die Sulfatlösung mit Natriumtartratlösung gefällt und das gewogene Tartrat, welches ausschliesslich die beiden genannten Alkaloïde enthält, der Polarisation unterworfen wird. Während die specifische Rotation für das Chinintartrat $[\alpha]_D = -215.8^0$, die das Cinchonidintartrats $[\alpha]_D = -131\ 3^0$ ist, liegt die beobachtete specifische Rotation des Tartrats aus käuflichem Chininsulfat zwischen -192 und -210; der Gehalt an beiden Alkaloïden lässt sich daher in jedem Falle leicht berechnen. Dabei ist bisher die Annahme gemacht worden, dass beide Alkaloïde als getrennte Tartrate vorhanden sind, das Chinintartrat mit 1 Molekül, das Cinchonidintartrat mit 2 Molekülen Krystallwasser (Oudemans-Hesse). Der Verfasser findet den Krystallwassergehalt des gemischten Tartrats niedriger als es sich nach dieser Voraussetzung ergeben würde, und schliesst daraus, dass

darin eine Doppelverbindung der Tartrate des Chinins und des Cinchonidins vorhanden ist, welche 1 Molekül Krystallwasser enthält. In gleicher Weise ist er der Ansicht, dass in dem käuflichen Chininsulfat eine entsprechende Doppelverbindung der Sulfate existirt; es wird für wahrscheinlich gehalten, dass diese, wie das Sulfat des Cinchonidins, mit 6 Molekülen Krystallwasser krystallisirt; hierdurch würde erklärt werden, warum der Krystallwassergehalt des Chininsulfats von manchen Chemikern zu 7 und $7^1/_2$ Molekül angegeben worden ist, während es nach dem Verfasser und nach Hesse, Flückiger, Robiquet 8 Moleküle enthält.

Mylius.

Notiz über Cupreïn und seine drehende Wirkung von B. H. Paul und A. J. Cownley (*Pharmac. Journ.* III, 729—731). Die Verfasser haben früher festgestellt (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 493), dass das Homochinin bei der Behandlung mit Sodalösung gespalten wird in Chinin und Cupreïn, welch letzteres aus der alkalischen Lösung nicht mit Aether ausgeschüttelt werden kann. Hesse (*diese Berichte* XVII, Ref. 612) hat dann vermocht die beiden Componenten wieder zu verbinden und er ist der Ansicht, dass dieselben im Homochinin zu gleichen Theilen vorhanden sind. Die Verfasser finden, dass aus einer ätherischen Lösung, welche gleiche Theile der Alkaloïde enthält, zwar das Homochinin entsteht, dass die ätherische Mutterlauge aber immer freies Chinin enthält. Sie kommen zu dem Schluss, dass das Gewichtsverhältniss des Chinins zum Cupreïn im Homochinin wie 2:3 ist.

Mylius.

Das wirksame Princip der Sennesblätter von Ralph Stockmann (*Pharmac. Journ.* III, 749). Der Argwohn, dass die Cathartinsäure von Kubly, $C_{180}H_{96}O_{82}N_2S$ eine Mischung sei, hat den Verfasser veranlasst, den wirksamen Bestandtheil der Sennesblätter aufs Neue darzustellen. Dabei wurde Erhitzen des Sennaauszuges sowie die Anwendung von Schwefelwasserstoff grundsätzlich vermieden. Das Bleisalz der Cathartinsäure wird beschrieben als amorphes, in Wasser leicht lösliches Pulver, welches leicht in ein saures und basisches Salz zerfällt; ähnliche Eigenschaften besitzt das Baryumsalz; weder Stickstoff noch Schwefel werden darin gefunden. Bei der Zersetzung der Salze durch Schwefelsäure erhält man die wässerige geschmacklose Lösung der freien Cathartinsäure. Wird dieselbe einige Minuten lang mit verdünnter Mineralsäure erhitzt, so trübt sie sich, indem ein brauner amorpher Niederschlag entsteht, die Cathartogeninsäure von Kubly; dieselbe giebt an Aether färbende Stoffe ab und ist kein einheitliches Individuum. Das Filtrat vom braunen Niederschlage enthält einen zuckerartigen Stoff, welcher Fehling'sche Lösung reducirt, jedoch nicht in Gährung versetzt werden konnte.

Der Verfasser hält die Cathartinsäure für ein gefärbtes Glucosid, bei dessen Zersetzung durch Säuren neben Zucker eine ganze Reihe von Produkten entstehen. Die purgirende Wirkung kommt sowohl der Cathartinsäure, wie den Zersetzungsprodukten zu, jedoch nur bei innerlicher Anwendung, nicht bei der Injektion in das Blut.

Mylius.

Physiologische Chemie.

Untersuchungen über die Oxydation des Eiweisses mittels Kaliumpermanganat von Richard Maly (*Monatsh. f. Chem.* 6, 107—156). Verfasser hat die Brücke'sche Säure (vgl. *diese Berichte* XIV, 689, 1104), welche er Oxyprotsulfonsäure nennt, einem genaueren chemischen Studium unterworfen. Sie bildet sich durch Kaliumpermanganat nicht bloss aus Hühnereiweiss, sondern auch aus anderen unpeptonisirten Eiweissstoffen (Serumalbumin, Fibrin, Caseïn, Kleber, Conglutin), entsteht aber nicht mehr aus peptonisirten. Neben der Oxyprotsulfonsäure entsteht eine lösliche Säure (A), welche mit Kupfervitriol und Kali die sogenannte Biuretreaktion zeigt. Zur Darstellung der ersteren Säure lässt man zweckmässig eine Lösung von 300 g Eiereiweiss und 160—180 g Kaliumpermanganat in einer Flasche von 7—8 L Capacität unter öfterem Schütteln stehen, bis nach 2—3 Tagen die schwarze Gallerte in eine klare Lösung mit Bodensatz übergegangen ist; man filtrirt, wäscht aus und fällt aus dem Filtrat mit Salz- oder Schwefelsäure die gewünschte Säure in thonerdeähnlichen Flocken, welche nach dem Auswaschen bei 35—40° zu einer bröckligen, spröden, weissgelben, durchscheinenden, gummi- oder dextrinähnlichen Masse zusammentrocknet, die sich pulverisiren lässt. Die Säure löst sich kaum in Wasser (1 : 17242). Eine Lösung, die mit der zur Auflösung der Säure eben ausreichenden Menge eines alkalischen Mittels erzielt ist, reagirt noch stark sauer. Ihre besondere Neigung, saure, lösliche Salze zu bilden, zeigt die Säure darin, dass sie sich in Lösungen neutraler, organischer Salze löst und dabei den Flüssigkeiten saure Reaktion ertheilt. Von Caseïn unterscheidet sie sich dadurch, dass sie durch kleinen Säureüberschuss nicht wieder gelöst und umgekehrt durch Natriumacetat gelöst wird. In verdünntem Alkali zeigt sie die specifische Drehung $\alpha = -75.8$. Sie ist ein einheitlicher Körper, wie die fraktionirte Fällung u. s. w. ergab, und hat im Mittel

die Zusammensetzung C = 51.21, H = 6.89, N = 14.59, S = 1.77, O = 25.24 pCt.; sie erscheint also als ein oxydirtes, im übrigen aber intactes Eiweiss; Eiweiss enthält nämlich im Mittel C = 52.98, H = 7.09, N = 15.70, S = 1.82, O = 22.41 pCt. Hiernach ist das Atomverhältnis von Schwefel zu Sauerstoff in der Säure = 1 : 28.8, im Eiweiss 1 : 24.6, so dass also bei der Oxydation auf die 1 pCt. Schwefel enthaltende Menge Eiweiss rund 4 Atome Sauerstoff eingetreten sind. Drei der eingetretenen Sauerstoffatome scheinen die SH-Gruppe des Eiweisses in SO_2OH verwandelt zu haben, da die Säure heisse, alkalische Bleilösung nicht schwärzt (im Gegensatz zu Eiweiss), mit Salzsäure bei 130° keine Schwefelsäure, dagegen in der Kalischmelze schweflige Säure liefert. Das Baryumsalz fällt als weisser Niederschlag auf Zusatz von Alkohol zu der Lösung der Säure in Barytwasser, aus welcher der Baryumüberschuss durch Kohlensäure gefällt ist; es enthält im Mittel 11.73 pCt. Baryum. Das Kupfersalz, aus dem über Schwefelsäure eingetrockneten Ammoniumsalz und Kupferacetat bereitet, ist dunkelgrün, glasartig und spröde und enthält im Mittel 5.46 pCt. Kupfer. Im Natriumsalz wurde die Menge des Metalls titrimetrisch (Alkaliquantum bis zum Eintritt der Neutralität) zu 4.08 pCt. gefunden (nach dem Kupfersalz berechnet sich 4.06, nach dem Baryumsalz 4.24 pCt. Natrium). Wird die Oxyprotsulfonsäure in verdünnter Salz- (Schwefel-, Phosphor-)säure vertheilt, mit Pepsin versetzt und auf 40° erwärmt, so geht sie bis auf eine Opalescenz in Lösung (wird verdaut); die nämliche Verdauung tritt, wenn auch langsamer, ohne Zusatz jener Mineralsäure ein. Durch Spaltung mit Baryt bei 170° liefert die Oxyprotsulfonsäure Kohlensäure, Ammoniak, Pyrrol, Essigsäure, Oxalsäure, Leucin, d. h. die Spaltungsprodukte des Eiweisses (Schützenberger), ausser Tyrosin. Auch bei der Kalischmelze gab Oxyprotsulfonsäure nicht die aromatischen Substanzen (Indol, Skatol, Phenol, *p*-Oxybenzoësäure), sondern nur die Säuren der Fettsäure- und Oxalsäurereihe, welche bei nämlicher Behandlung des Eiweisses entstehen; ebensowenig liess sich bei der Fäulniss der Säure durch Pankreas Indol oder Phenol nachweisen, welche bei der Eiweissfäulniss beobachtet wurden. Dennoch ist ein aromatischer Complex in der Oxyprotsulfonsäure enthalten: sie giebt nämlich bei der Natronschmelze Benzol und bei der Oxydation (mit Permanganat oder Chromsäuregemisch) Benzoësäure. Verfasser erklärt diese Resultate durch die Annahme, dass im Eiweiss bezw. in der Oxyprotsulfonsäure der aromatische Kern in folgender Anordnung sich befindet:

$\ldots\ldots CH_2.CH_2.CH_2 * C_6H_4.C_2H_3(NH_2).COOH$ (I) Eiweiss
Fettkörper von Eiweiss — Tyrosinseitenkette

$\ldots\ldots CH_2.CH_2.CO * C_6H_4.C_2H_3(NH_2).COOH$ (II) Oxyprotsulfonsäure

und dass bei der Spaltung mit Säure oder Alkali die mit * bezeichnete Bindung aufgehoben wird, indem sich bei I links Wasserstoff

und rechts Hydroxyl, und bei II links Hydroxyl und rechts Wasserstoff anlagern. — Die eingangs erwähnte Säure (A) ist in der Mutterlauge der Oxyprotsulfonsäure enthalten, fällt durch Phosphorwolframsäure oder (nach Neutralisation) durch Bleizucker aus und liefert, nach Ueberführung in das Barytsalz in Freiheit gesetzt und eingedampft, einen Syrup, aus dem sie sich durch Alkohol als flockige, nach dem Trocknen kreideartige Substanz abscheidet. Ihr Baryumsalz fällt durch Alkohol als klumpiger, pflasterartiger Niederschlag aus (in den verschiedenen Fraktionen etwa 12 pCt. Baryum enthaltend), das Natriumsalz enthält 4.08 resp. 4.16 pCt. Natrium; es liegt also jedenfalls eine der Hauptsache nach einheitliche Substanz vor (C = 48.2, H = 6.65, N = 13.4, S = 2.0, O = 30.0 pCt.); sie giebt durch Kalischmelze Benzol und, mit Chromsäure gekocht, Benzoësäure. — Durch weitere Oxydation der Oxyprotsulfonsäure (130 g) mit Kaliumpermanganat (220 g) in 3 L Wasser — zur Bildung eines farblosen Filtrates sind etwa 2 Wochen nöthig — gewinnt man in ähnlicher Weise eine Säure, welche noch Biuretreaktion zeigt, mit Chromsäure behandelt Benzoësäure giebt, ein Barytsalz mit 27.75—28.77 pCt. Baryum liefert und somit den früher beschriebenen Stoffen zwar ähnlich ist, aber viel kleineres Molekül besitzen muss. Gabriel.

Chemische Wirkung und physiologische Wirkung des Lichtes auf Chlorophyll von C. Timiriazeff (*Compt. rend.* 100, 851—854). Verfasser zieht aus seinen Versuchen folgende Schlüsse: 1) Chlorophyll wirkt wie ein Sensibilisator, indem es zerfällt und Kohlensäure zerlegt in den Theilen des Spectrums, welche es absorbirt. 2) Die verschiedenen, vom Chlorophyll verschluckten Strahlenarten beeinflussen in verschiedenem Grade den Zerfall: gerade die Schwingungen, welche die grösste Amplitude haben, werden vom Chlorophyll energisch absorbirt und in chemische Arbeit umgesetzt. Die chemische Wirkung des Lichtes in der photographischen Camera kann seiner physiologischen Wirkung im Organismus analog sein, vorausgesetzt, dass die empfindliche Substanz in beiden Fällen gleiche Absorptionserscheinungen aufweist und Chlorophyll ist. Gabriel.

Die Aufnahme von atmosphärischem Stickstoff durch Pflanzen von W. O. Atwater (*Americ. Chem. Journ.* VI, 365). Zur Entscheidung der Frage, ob Pflanzen, welche unter normalen Bedingungen wachsen, ein beträchtliches Gewicht freien oder gebundenen Stickstoffs aus der umgebenden Atmosphäre aufzunehmen vermögen, wurden Erbsen in ausgewaschenem und geglühtem Sand mit Nährlösungen von bekanntem Gehalte gezogen. Die Concentration der Lösungen, die absolute Menge der zugeführten Nährstoffe und das Verhältniss des Stickstoffs zu den mineralischen Nährstoffen in den

Lösungen liess man variiren. Die Pflanzen wuchsen im Freien, aber vor Regen und Thau geschützt. Der Ueberschuss des am Ende des Versuches in den Pflanzen gefundenen Stickstoffs über die Menge des im Samen und in den Nährlösungen zugeführten repräsentirt die Menge des aus der Atmosphäre entnommenen. Die verschiedenen Versuchsreihen ergaben nun einen Stickstoffüberschuss, der in einem Falle bis auf 51 pCt. der am Ende des Versuches in den Pflanzen vorhandenen Stickstoffmenge stieg. Der grösste Ueberschuss über den in Samen und Nährlösung zugeführten Stickstoff wurden bei den Versuchen erzielt, bei welchen die Concentration der Lösungen den für das Gedeihen dienlichsten Grad nicht überstieg und die Zufuhr an mineralischen Substanzen mindestens eine genügende war. In letzterem Falle ergab sich ein Stickstoffgewinn von 50 pCt. nicht nur, wenn die Stickstoffzufuhr gering, sondern auch, wenn sie sehr reichlich bemessen war. In der Discussion der Resultate sucht der Verfasser an der Hand der Versuche von Heinrichs (*Forschungen auf d. Geb. d. Agricultur-physik* 4, 446), Schlösing (*Compt rend.* 82, 1105) und anderer darzuthun, dass der von ihm nachgewiesene Stickstoffgewinn grösser sei, als dass er durch Absorption der in der Luft befindlichen Stickstoffverbindungen erklärt werden könne. Doch wagt er keine bestimmte Ansicht aufzustellen, wie freier Stickstoff von der Pflanze aufgenommen werden könne, sondern verweist nur auf die Versuche von Berthelot, durch welche gezeigt wird, dass Elektricität von der Spannung, welche nahe der Erdoberfläche in den die Pflanze umgebenden Luftschichten zu herrschen pflegt, die Aufnahme freien Stickstoffs durch Dextrin und Cellulose verursachen könne. Schertel.

Ueber den Einfluss der Extraktivstoffe des Fleisches auf die Wärmebildung von Max Rubner (*Zeitschr. f. Biologie* 20, 265—276). Kemmerich (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 1, 120) hatte beobachtet, dass dass hungernde Thiere, welche Fleischextrakt erhielten, kürzere Zeit am Leben blieben als solche, die auf absolute Carenz gesetzt waren. Politis, welcher ähnliche Versuche an Ratten anstellte, fand keinen Unterschied in der Lebensdauer, ob die Thiere Fleischextrakt erhielten oder nicht; die von Kemmerich beobachteten Unterschiede möchte Rubner daher nicht auf die erregende Wirkung des Fleischextraktes, sondern auf zufällige Verschiedenheiten im Ernährungszustande der Versuchsthiere bezogen wissen. Verfasser untersuchte die Expirationsluft und den Harn bei einem Hund von 24 kg, welcher nach mässiger Fleischzufuhr zwei Tage fastete; am letzten dieser beiden Tage (dem 6. Tage der Versuchsreihe) erhielt das Thier 200 ccm Wasser, dann an zwei Tagen je 500 ccm wässeriger Fleischextraktlösung (enthaltend 37.02 g feste Substanz, darin 26.44 g Organisches und 3.61 g Stickstoff, entsprechend etwa 1 kg Fleisch), am

9. Tage bekam es 50 g Knochen. Folgende Tabelle enthält die wichtigsten Daten dieser Untersuchung.

Tag der Versuchsreihe	Körpergewicht	Kohlensäureausscheidung	Harnmenge	Stickstoffausscheidung
6.	18.400 kg	269.46 g	100 ccm	4.75 g
7.	18.400 »	261.13 »	260 »	6.96 »
8.	18.450 »	266.56 »	350 »	6.67 »
9.	18.475 »	260.57 »	118 »	4.08 »

Die Kohlensäureausscheidung war an den beiden Fleischextrakttagen (7. und 8.) nicht vermehrt, die Extraktivstoffe des Fleisches beeinflussen also den Gesammtstoffwechsel nicht; sie scheinen im wesentlichen unverändert und ohne Verlust an Spannkraft den Körper zu verlassen. Allerdings entsprach die Vermehrung der Stickstoffausscheidung im Harn nicht ganz der im Fleischextrakt zugeführten Stickstoffmenge [1]), es schien also eine theilweise Retention der zugeführten stickstoffhaltigen Substanzen stattgefunden zu haben; auch die Phosphorsäure- und Schwefelsäure-Ausscheidung zeigte nicht die erwartete Höhe der Steigerung. Verfasser erklärt diese Beobachtungen durch eine vorhergegangene Versuchsperiode, in welcher das Thier nur Fleisch erhielt, welches seiner Extraktivstoffe beraubt war; die während der Versuchsperiode eingetretene Zunahme des Körpergewichtes wird auf Retention von Wasser zurückgeführt.

Herter.

Versuche über das Verhalten verschiedener Amidokörper im thierischen Organismus von H. Weiske und B. Schulze (*Zeitschr. f. Biologie* 20, 277—285). Das Asparagin (Amidobernsteinsäureaminsäure) vermag nach den übereinstimmenden Resultaten der Autoren bei herbivoren Säugethieren und bei Gänsen einen Theil des Albumins im Futter zu ersetzen (siehe *diese Berichte* XV, 2261; XVI, 94; XVII, Ref. 53). Neuerdings (*Mitth. d. land.- und milchwirthschaftl. Versuchsstation Kiel* Heft 7, 1883) bestätigte M. Schrodt, dass das Albumin bei Kühen unbeschadet der Milchproduktion zum Theil durch das Asparagin der Malzkeime ersetzt werden kann. Weiske zweifelt, ob die abweichenden Resultate, welche Munk (*diese Berichte* XVII, Ref. 237) beim Hunde erhielt allgemeine Geltung haben, da sie mit von Knieriem's Beobachtungen nicht übereinstimmen. Verfasser experimentirten mit einem Gänserich. Das Thier erhielt in den drei Normalperioden der Versuchsreihe Nudeln aus gleichen Theilen Kleie und Kartoffelstärke, mit 1.444 g Stickstoff pro Tag; die tägliche Stickstoffausfuhr überstieg die Einnahme um 0.157, 0.157 und 0.126 g. In einer Versuchsperiode

[1]) Vergl. Zuntz, diese Berichte XVI, 94.

wurde dem Normalfutter Amidobernsteinsäure beigegeben, so dass 3.420 g Stickstoff pro Tag eingeführt wurden; das tägliche Stickstoffdeficit war hier nur wenig verringert; es betrug 0.081 g. Als dagegen ungefähr die gleichen Stickstoffmengen (3.667 resp. 3.572 g) eingeführt wurden, indem dem Normalfutter die entsprechenden Quantitäten Bernsteinsäureamid resp. Fleischmehl beigegeben wurden, blieb die Stickstoffausfuhr hinter der Einnahme zurück; es wurde 0.101 resp. 0.930 g Stickstoff im Körper angesetzt. Die Amidogruppe im Carboxyl wirkte also günstiger als die Amidogruppe im Radikal, eine Beobachtung, welche mit den von Zuntz (*diese Berichte* XVI, 94) an Taurin und Tyrosin gemachten übereinstimmt.

Herter.

Die chemischen Bestandtheile des Knorpels von C. Fr. W. Krukenberg (*Zeitschr. f. Biologie* **20**, 307—326). Weitere Ausführung einer früheren Mittheilung (*Sitzungsber. d. phys.-med. Ges. Würzburg* 1884). Verfasser fand übereinstimmend mit anderen Autoren, dass Rippenknorpel mit verdünnter Natronlauge digerirt und mit Wasser ausgewaschen, an siedendes Wasser einen Körper abgiebt, der durch Dialyse gereinigt sich als Glutin charakterisirt und keine Chondrinreaktionen mehr zeigt. Die Wirkung der Natronlauge ist gedeutet worden, entweder als eine Umwandlung von Chondrin resp. Chondrogen in Glutin resp. Collagen, oder als eine Trennung von präformirtem Glutin von einem neben demselben vorhandenen anderen Körper. Als zweiter im Knorpel vorhandener Körper wurde von von Morochowetz (*Verh. d. naturhist.-med. Vereins Heidelberg* 1, 5, 1877) das Mucin bezeichnet, dessen Existenz resp. chemische Individualität neuerdings Landwehr in Zweifel zog (*diese Berichte* XIV, 2699, 2842; XVI, 2934, 2935). G. Fischer und C. Bödeker (*Ann. Chem.* **117**, 111, 1861) fanden, dass Knorpel beim Kochen mit concentrirter Salzsäure ein saures Produkt lieferte, welchem sie den Namen Chondroïtsäure gaben, aber später wieder nahmen, als sie, wahrscheinlich durch stärkere Einwirkung eine Glucose erhielten, welche nach de Bary (Hoppe-Seyler's *med.-chem. Untersuchungen* **71**, 1866—1871) laevogyr ist. Von Mering (Hoppe-Seyler's *Handbuch d. chem. Analyse* **801**, 1875) erhielt durch Behandlung von Knorpel mit 1 pCt. Schwefelsäure auf dem Wasserbad geringe Mengen einer leicht zersetzlichen stickstoffhaltigen, alkalische Kupferoxydlösung reducirenden dextrogyren Kohlehydratsäure. Verfasser hält diese Säure für identisch mit der von ihm mittelst Natronlauge dargestellten, im Knorpel nicht präformirt vorhandenen, für welche er den Namen Chondroïtsäure wieder aufnimmt. Wird gut gereinigter fein zerschnittener Knorpel mit kalter 5—10 procentiger Natronlauge 2—3 Tage lang digerirt, die colirte Lösung mit Salzsäure genau neutralisirt, filtrirt, mit Alkohol gefällt, der erhaltene Niederschlag in

Wasser gelöst und durch Dialyse gereinigt, so stellt die so gewonnene Chondroïtsäure eine amorphe, gummiartige Masse dar, durch Alkohol in derben Flocken fällbar. Wenn frei von Albuminstoff ist dieselbe nicht fällbar durch die meisten Metallsalze und Säuren, auch die ursprüngliche Fällbarkeit durch Essigsäure büssen die trockenen Präparate beim Aufbewahren ein, ebenso ihr Reduktionsvermögen für alkalische Kupferlösung, während sich die reducirende Wirkung auf Knapp'sche Lösung weit länger und die auf Silbernitrat constant erhält. Die Substanz wird gefällt durch basisches Bleiacetat[1]), neutrale Eisenoxydsalze und Zinnchlorid. Chlorwasser fällt die Chondroïtsäure nicht, welche auch weder die Biuret- noch die Xanthoproteïnreaktion giebt und nach anhaltendem Kochen mit Millon's Reagens höchstens eine sehr schwache Röthung zeigt. Sie ist unvergährbar durch Hefe, reagirt stark sauer und zerlegt die Erdalkalicarbonate. Die Analyse ergab:

	Präparat II		Präparat III	Präparat IV	
C	32.06	32.53	35.34	36.19	
H	4.78	5.01	4.95	5.22	
N	3.43	3.61	5.69	4.97	5.96
S	4.67			4.12	
Asche	18.98	18.14	10.05	7.41	

Präparat IV war durch Essigsäure gefällt worden. Verfasser stellte Eisensalze der Chondroïtsäure dar, indem er wässerige Lösungen der Säure mit saurer Eisenchloridlösung versetzte bis die zunächst erzeugte Fällung wieder gelöst war, das entstandene Eisensalz durch Alkohol ausfällte, mehrmals mit Alkohol und schliesslich mit Wasser wusch. Die Präparate enthielten 1—2 pCt. Chlor, keine andere anorganische Verunreinigung. Die Analysen der bei 120° getrockneten Präparate führten zu der Formel $C_{28}H_{51}SN_3O_{30}Fe_2$, welche verlangt C 31.91, H 4.84, S 3.04, N 3.99, Fe 10.64 pCt. Bei Bildung der Eisensalze wird nach Verfasser zugleich Wasser fest gebunden; bei 120° entweichen 6.41—7.81 pCt. (ca. 5 Moleküle) Wasser. Der Schwefelgehalt der Präparate schwankte. Der Bleigehalt des durch basisches Bleiacetat erhaltenen Niederschlages entsprach annähernd der Formel $C_{28}H_{51}SN_3O_{30}Pb_3$. — Der Kopfknorpel der Cepha-

[1]) Diese Fällungen bestehen in der Regel aus einfachen Metallverbindungen der Chondroïtsäure, nicht aus Doppelsalzen wie beim Onuphin $C_{24}H_{43}NO_{18}$ (vergl. O. Schmiedeberg, über die chemische Zusammensetzung der Wohnröhren von Onuphis tubicola Müll., *Mitth. a. d. zoolog. Station Neapel* 3, 373, 1882).

lopoden hinterlässt nach Einwirkung von kalter Natronlauge gleichfalls reines Collagen, während neben reichlichen Mengen einer Elastin-artigen Substanz auch geringe Mengen eines Chondroïtsäure-artigen Körpers in die alkalische Flüssigkeit übergehen. Herter.

Ueber den normalen Koth des Fleischfressers von Friedrich Müller (*Zeitschr. f. Biologie* **20**, 327—377). Vorliegende Abhandlung, deren Inhalt hier nicht vollständig wiedergegeben werden kann, enthält eine reichhaltige Zusammenstellung theils fremder, theils eigener Analysen, welche mit Unterstützung von C. Voit, M. Rubner und E. Voit gewonnen wurden. Sie beginnt mit dem Meconium, welches fast ausschliesslich als Secret des Darmkanals, vorzüglich als Residuum der Galle, zu betrachten ist; dasselbe zeichnet sich durch seinen hohen Gehalt an Schwefel und an Alkalien aus, ein Beweis, dass der foetale Darm noch wenig resorbirt. Dem Meconium schliesst sich der Koth des hungernden Hundes an, und der dem Hungerkoth sehr ähnliche Fleischkoth, welcher beim Carnivoren (im Gegensatz zum Menschen) normalerweise keine histologischen Ueberreste des Fleisches erkennen lässt, also sich auch im wesentlichen als eine Absonderung des Darmkanals darstellt. Die Asche besteht hier grossentheils aus Kalk, welcher vorzugsweise vom Darmkanal ausgeschieden wird, während Magnesia und Phosphorsäure hauptsächlich in den Harn gehen. Verfasser bespricht ferner den bei Fütterung mit Leim, Sehnen und Knochen und ausführlicher den bei Fütterung mit Fett abgesonderten Koth. Das Fett wird vom Hunde sehr vollständig verdaut, besser als vom Menschen. Ein Hund von 17.9 kg, welcher täglich 500 g Fleisch und 150 g Speck erhielt, verlor mit dem Koth höchstens 2.5 pCt. des eingeführten Fettes; diese Zahl wird erhalten, wenn das gesammte Aetherextrakt der Faeces als unverdautes Nahrungsfett gerechnet wird, was nicht erlaubt ist, da auch im Meconium, sowie im Hunger- und Fleischkoth ätherlösliche Stoffe ausgeschieden werden. Verfasser theilt folgende Analysen der Aetherextrakte von Hundefaeces mit; die Werthe sind 24stündige.

Körpergewicht	Nahrung		Koth, getrocknet	Im trockenen Koth		
	Fleisch	Fett		Neutralfett und Cholesterin	Freie Fettsäuren	Fettsäuren der Seifen
17.9 kg.	500 g	150 g	8.14 g	1.20 g	1.86 g	0.81 g
—	592.5 »	—	6.21 »	0.59 »	0.62 »	0.34 »
17.0 »	600 »	—	4.96 »	0.28 »	0.12 »	0.34 »
23.0 »	—	—	—	0.31 »	0.24 »	0.40 »

Wurden dem Hund von 17.9 kg täglich 300 g Fleisch und 300 g Speck gegeben, so gingen 27.2 pCt. des Fettes unverdaut ab, und nur der kleinere Theil davon war im Darm gespalten worden. Wird durch eine Fistel die Galle nach aussen entleert, so findet sich bekanntlich die Ausnützung des Fettes wesentlich herabgesetzt. Nach einer Angabe von Voit (*Zeitschr. f. Biologie* 5, 364, 1869; *Tagebl. d. Vers. d. Naturforsch. etc. Salzburg* 1881, 120 etc.) würden bei Gallenfistelhunden die Fette grösstentheils unverändert in die Faeces gelangen; Verfasser bestätigt dagegen den Befund von Röhmann (*Breslauer ärztl. Zeitschr.* 1882, No. 7; *Habilitationsschr.* 1882; *diese Berichte* XVI, 258). Er fand bei einem Hund von 20 kg:

	Nahrung im Tag		Im trockenen Koth		
	Fleisch	Fett	Neutralfett und Cholesterin	Freie Fettsäuren	Fettsäuren der Seifen
Vor der Operation	200 g	250 g	9.6 pCt.	21.0 pCt.	18.5 pCt.
Nach Anlegung der Gallenfistel . . .	600 »	50 »	10.3 »	33.2 »	16.3 »
	600 »	150 »	8.7 »	60.5 »	8.5 »
	600 »	150 »	8.0 »	72.4 »	6.5 »

Verfasser bespricht ferner die Eigenschaften des Koths bei Ernährung mit Zucker und mit Stärke, welche gut resorbirt werden. Bei Fütterung mit Brod bildet sich viel Koth, welcher im wesentlichen aus unverdauten Resten der Nahrung besteht; die elementare Zusammensetzung ist von der des Brodes nicht sehr verschieden. Stärke und Brod werden von Gallenfistelhunden nicht wesentlich schlechter verdaut, als von normalen Thieren. Herter.

Bestimmung der Menge des im Kothe befindlichen, nicht von der Nahrung herrührenden Stickstoffes von Hermann Rieder (*Zeitschr. f. Biologie* 20, 378—392). Nach den Zusammenstellungen von Fr. Müller (siehe vorhergehendes Referat) beträgt bei hungernden Hunden die Menge des in den Faeces ausgeschiedenen Stickstoffs im Mittel 4 pCt. der Gesammtstickstoffausscheidung in Harn und Koth. Bei Nahrungsaufnahme wachsen die Absonderungen aus dem Darm, doch beträgt der Stickstoffgehalt des Fleischkothes nur etwa 1.2 pCt. der gesammten Stickstoffausscheidung. Bei Fütterung mit stickstofffreien Substanzen (Fett, Zucker, Stärke) nimmt die Menge des im Koth austretenden Stickstoffs gegen den Hungerzustand absolut und relativ zu; er beträgt nach Fr. Müller im Mittel 9 pCt. der ganzen Stickstoffausscheidung. Verfasser bestimmte bei einem Hund von 7 kg den täglichen Stickstoffverlust in den Faeces während des

Hungerns zu 0.094 g, bei Ernährung mit 70 g lufttrockenen Stärkemehls und 6.4 g Fett zu 0.11 g, bei Zufuhr von 140 g Stärkemehl und 11.3 g Fett zu 0.22 g (12 pCt der Gesammtstickstoffausscheidung); derselbe Hund verlor in den Faeces bei Fütterung mit 200 g Fleisch 0.16 g und mit 500 g Fleisch 0.24 g Stickstoff. Bei stickstofffreier Nahrung schied das Thier also in den Faeces nicht weniger Stickstoff aus als bei Fleischkost; der Stickstoff der Faeces gehört demnach in beiden Fällen nicht unverdauten Nahrungsresten, sondern Se- und Excretionsprodukten des Darms an. Beim Menschen fand Parkes (*Proceed. royal. soc.* 1867, No. 89. 94) in einem Versuch mit stickstofffreier Kost täglich im Koth 0.4 bis 0.6 g Stickstoff, doch grenzte er den auf den Versuchstag fallenden Koth nicht ab, wie Rubner und Verfasser, welche zu diesem Zwecke $2^1/_2$ L Milch gaben. Rubner (*Zeitschr. f. Biologie* **15**, 189, 1879) bestimmte im Koth eines Mannes bei sehr stickstoffarmer aber im übrigen reichlicher Kost (Einfuhr 1.36 g Stickstoff) die tägliche Ausfuhr zu 1.39 g, bei animalischer Kost zu 0.6—1.5 g, bei Ernährung mit gelben Rüben, Kartoffeln, Schwarzbrod zu 1.9—4.3 g; in letzterem Falle betrifft die Ausfuhr zum Theil unverdauten Nahrungsstickstoff. Auch Verfasser bestimmte den Stickstoff im menschlichen Koth bei fast stickstofffreier Nahrung. Ein 70 kg schwerer Mann schied bei Aufnahme von 485 g Nahrung (trocken berechnet) täglich 0.54 g Stickstoff aus, bei Aufnahme von 158.6 g 0.87 g. Ein Mann von 74 kg, welcher 147.2 g Nahrung erhielt, schied 0.78 g Stickstoff aus. Im Mittel dieser Bestimmungen betrug der Stickstoff der Faeces 0.73 g entsprechend 8 pCt. der Gesammtstickstoffausscheidung. Ein solcher Betrag ist also beim Menschen von dem Stickstoffgehalt der Faeces abzuziehen, wenn aus demselben die Ausnützung des Stickstoffs der Nahrung berechnet werden soll. Beim Hund kann für gewöhnlich der ganze Stickstoff des Koths als Residuum der Verdauungssäfte betrachtet werden.

Herter.

Zusammensetzung der Kost siebenbürgischer Feldarbeiter von Wilhelm Ohlmüller (*Zeitschr. f. Biologie* **20**, 393—395). Siebenbürgische Arbeiter, welche bei angestrengter Thätigkeit eine nur aus Maismehl, Saubohnen, Salz und Wasser bestehende sehr einfache Kost genossen, führten darin eine sehr reichliche Menge von Nahrungsstoffen ein (Verfasser berechnet Eiweiss 181.9 g, Fett 93.3 g, Kohlehydrate 967.7 g täglich), welche Voit's Normalkost weit übersteigt. Rein vegetabilische Nahrung kann also auch bei starker Arbeit den menschlichen Körper erhalten.

Herter.

Ueber Spaltungsprodukte der Bacterien von L. Brieger (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* **9**, 1—7). Zweite Mittheilung, Nachtrag zu *diese Berichte* XVII, 383. Der in menschlichen Faeces vorkom-

mende Coccus, welcher Aethylalkohol bildet (loc. cit.) gedeiht auch auf Albuminstoffen, ohne dieselben chemisch zu verändern; ebenso verhält sich der loc. cit. erwähnte Bacillus 2). Der besprochene Friedländer'sche Pneumonie-Coccus erzeugt in 5procentigen Traubenzuckerlösungen, welche mit Calciumcarbonat und Fleischwasserpeptongelatine versetzt waren, unter anderem Aethylalkohol, vorwiegend aber Essigsäure, welche derselbe auch in 5 procentigen Calciumlactatlösungen sowie in Kreatinlösungen bildet; Pepton und Eiweiss scheint er nicht zu zersetzen, Ptomaine bildet er nicht. Die Culturen desselben enthielten 84.20 pCt. Wasser, die Trockensubstanz 1.74 pCt. Fett, die entfettete Trockensubstanz 30.1 pCt. Asche (Calcium- und Magnesiumphosphat, Natrium-Sulfat und Chlorid), die fett- und aschefreie Trockensubstanz 9.5 resp. 10.0 pCt. Stickstoff. Die organische eiweissartige Grundsubstanz war in Wasser unvollkommen löslich, sie gab die Biuretreaktion; der beim Kochen entstehende Niederschlag löste sich in verdünnter warmer Salpetersäure.

Herter.

Ueber β-Hydroxybuttersäure aus diabetischem Harn von A. Deichmüller, F. Szymanski und B. Tollens (*Ann.* 228, 92—95). 35 L. Harn (6pCt. Zucker enthaltend) wurden ohne Neutralisation verdampft, der Syrup mit heissem Alkohol und der Verdunstungsrückstand des letzteren mit Aether extrahirt. Der syrupöse Verdunstungsrückstand des Aethers wurde mit Soda gesättigt, die Lösung über Schwefelsäure gestellt und die nach längerem Stehen abgeschiedenen Krystalle abgepresst und umkrystallisirt: sie stellen β-hydroxybuttersaures (β-oxybuttersaures) Natrium dar; durch Destillation mit Schwefelsäure wurde daraus Crotonsäure (Schmp. 71—72°) gewonnen.

Gabriel.

Ueber die Extraktion von Harnsäurekrystallen aus der grünen Drüse von Astacus fluviatilis von A. B. Griffiths (*Chem. News* 51, 121—122). Nachdem schon 1848 Will und Gorup-Besanez in der grünen Drüse des Flusskrebses Guanin nachgewiesen haben, ist es dem Verfasser jetzt gelungen, durch Extraktion mit verdünnter Natronlauge und Fällen mit Salzsäure Harnsäure zu erhalten. Die Identität steht durch Ueberführung in Alloxanthin und Murexid ausser Zweifel. Guanin hat der Verfasser ebenfalls, durch Extraktion der Drüse mit Salzsäure erhalten. Es wird aus diesen Funden der Schluss gezogen, dass die grüne Drüse das harnabsondernde Organ des Krebses, seine Niere sei.

Mylius.

Chemisch physiologische Untersuchungen über die Cephalopoden-Leber und ihre Identität mit einem wahren Pankreas von A. B. Griffiths (*Chem. News* 51, 160). Die sogenannte Leber von Sepia officinalis besitzt folgende Eigenschaften:

1) sie führt Stärke in Dextrose über;
2) sie reagirt alkalisch;
3) sie emulgirt Fett; die Emulsion ist anfangs alkalisch, später sauer von gebildeten Fettsäuren;
4) sie macht Milch innerhalb 4 Stunden transparent;
5) ihr flüssiges Secret enthält Albumin, wie die Reaktion mit Jod Jodkalium und conc. Salpetersäure ergiebt.

Das aus dem Organ durch Fällen des Glycerinauszuges mit Alkohol gewonnene Ferment besitzt diese Eigenschaften in erhöhtem Maasse. Aus frischen Muskelfasern wurden durch seine Einwirkung Tyrosin und Leucin (Schmp. 98°) erhalten; auf Cellulose wirkt es nicht ein. Aus diesen Thatsachen wird geschlossen, dass das Organ der Sepia keine Leber, sondern ein Pankreas oder Verdauungsorgan ist, zumal weder Gallensäuren noch Glycogen darin aufgefunden werden konnten. Myllus.

Ueber abnormen Verlauf der Mostgährung unter verschiedenen ungünstigen Bedingungen und den Einfluss der letzteren auf die Zusammensetzung des sich ergebenden Weines von H. Barth (*Weinlaube* 1885, 61—62, 74—76, 86—87). 1) Rückstände von der Cremor tartari-Fabrikation. Gährungsversuche mit zuckerreichem Moste bei Abschluss der Luft und unter ungünstigen Bedingungen haben folgende Resultate geliefert. Nach Entfernung fast aller im Moste vorhandenen Hefekeime und des grössten Theils der gelösten Hefenährstoffe durch Kochen und Filtriren wird die Vergährung verzögert, dieselbe ist erst nach 12 Monaten und zwar bei höherem spec. Gewicht als bei unfiltrirtem Moste beendigt, ausserdem entsteht eine verhältnissmässig geringere Menge Weingeist, in Folge des Mangels an Hefekeimen bleibt eine Quantität Zucker unvergohren oder ist in unvergährbare Extraktstoffe umgewandelt. Ein Zusatz von Essigsäure zu dem filtrirten Moste bewirkt eine grössere Verzögerung und Einschränkung der Gährung, welche mit der Menge der zugefügten Säure zunimmt. In Folge der Essigbildung bei der Gährung steigt der Gehalt an Essigsäure; ausserdem tritt eine Veränderung des Zuckers ein, derselbe verliert sein Linksdrehungsvermögen und reducirt nur noch theilweise Fehling'sche Lösung. Wie die Essigsäure wirkt auch schweflige Säure hemmend auf die Gährung ein, deren störender Einfluss sich hauptsächlich bei Gegenwart anderer gährungsverzögernder Momente zu erkennen giebt. Durch Zusatz von Zucker zu dem filtrirten Moste nach theilweise vollzogener Gährung wird derselbe nur invertirt, er bewirkt jedoch keine Vermehrung, sondern eine Verminderung des Weingeistgehaltes. Bei Anwesenheit von Essigsäure tritt auch hier eine Verzögerung der Gährung und eine weitere Ab-

nahme des Weingeistes ein. Am Schlusse seiner Arbeit zeigt Verfasser, welches Interesse die Ergebnisse dieser Versuche in praktischer Hinsicht beanspruchen. Ruhemann.

Ueber den specifischen Einfluss der Essigsäure auf den Verlauf der Mostgährung und die Zusammensetzung des sich ergebenden Weines von M. Barth (*Weinlaube* 1885). Weitere Versuche (vergl. das vorhergehende Referat) über den Einfluss der Essigsäure auf die Gährung lehrten, dass auf den Verlauf derselben das Filtriren des Mostes einen schädlicheren Einfluss ausübt, als die Essigsäure allein, dass der letztere sich aus dem specif. Gew. nach abgeschlossener Gährung erst bei einem Zusatz von 0.6 pCt. Essigsäure zu erkennen giebt. Ferner hat sich gezeigt, dass der Glyceringehalt in den mit Essigsäure vergohrenen Proben niedriger ist, als bei filtrirtem und ohne Zusatz jener Säure der Gährung überlassenem Weine. Wärmeentziehung verzögert zwar die Gährung, vermindert aber nicht die Glycerinbildung, doch verstärkt sie bei gleichzeitiger Anwesenheit von Essigsäure deren Wirkung. Ruhemann.

Zur Selbstreinigung natürlicher Wässer von Friedrich Emich (*Monatsh. f. Chem.* 6, 77—94). Zur Entscheidung der Frage, ob die Selbstreinigung der Gewässer auf Oxydation durch die Luft oder auf einen durch Organismen bedingten, biologischen Process zurückzuführen sei, hat Verfasser einige an organischen Substanzen reiche Wässer (Gartenbassin- resp. Fischteichwasser, resp. verdünnte Cloakenflüssigkeit) auf ihre Oxydirbarkeit mittelst Chamäleons sowie auf ihren Gehalt an Ammoniak, salpetrige und Salpetersäure geprüft und zwar 1) beim Stehenlassen an der Luft, 2) beim Schütteln mit Luft, und hat schliesslich diese Versuche nach dem Sterilisiren der Wässer (durch Kochen) wiederholt, während er den Zutritt von Sporen aus der Luft verhinderte. Es ergab sich, 1) dass die nicht sterilisirten geschüttelten Wässer sich kaum so stark als die der freien Luft ausgesetzten in Bezug auf ihre Oxydirbarkeit verändern: mithin findet keine directe Oxydation statt; 2) dass in den sterilisirten, vor Keimen geschützten Wässern keine Selbstreinigung eintritt: also ist sie von der Entwicklung von Organismen abhängig. In der That erleidet sterilisirtes Wasser, wenn man es mit dem Schlamm inficirt, der sich aus den der Luft ausgesetzten Wässern abgeschieden hat, dieselben Veränderungen, wie die letzteren, d. h. die Oxydirbarkeit und der Ammoniakgehalt nimmt ab, salpetrige Säure (die später wieder verschwindet) und Salpetersäure werden gebildet. — Auch beim Schütteln mit Ozon verschwindet die Oxydirbarkeit der Wässer kaum schneller, als wenn man sie an der Luft stehen lässt. — Bereits von Alexander Müller ist, wie Verfasser nach Abschluss der Arbeit fand, die Selbstreinigung als ein vitaler Process aufgefasst worden. Gabriel.

Ueber chemische Umsetzungen in ihrer Abhängigkeit von Mikroorganismen, ein Vortrag, gehalten vor der Chem. Soc. von E. Frankland (*Chem. Soc.* 1885, I, 159—183).

Schotten.

Analytische Chemie.

Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl von E. Bosshard (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, 199—201). Kjeldahl (*diese Berichte* XVI, 2774*b*) empfiehlt, um das Stossen bei der Destillation der ammoniakhaltigen Lösung zu vermeiden, einen Zusatz von Zinkspähnen. Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass in diesem Falle ein Fehler durch einen Salpetergehalt der Natronlauge hervorgerufen werden kann und dass man nur einen geringen Ueberschuss von Natronlauge und nur wenig Zink verwenden darf, da sonst der massenhaft sich entwickelnde, die Bildung eines feinen Flüssigkeitstaubes veranlassende Wasserstoff eine Ueberführung von etwas Natronlauge in die Vorlage bewirkt.

Will.

Eine Modifikation der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode von H. Wilfarth (*Chem. Centralbl.* 16, 113—115). Der Aufsatz ist eine Fortsetzung desjenigen, über welchen in *diesen Berichten* XVIII, Ref. 128 referirt wurde. Wenn man der zur Zerstörung der organischen Substanz dienenden Schwefelsäure einen Zusatz von Quecksilberoxyd macht, so sind die entstehenden Quecksilberaminverbindungen der späteren Austreibung des Ammoniaks hinderlich. Es wird darum empfohlen, das Quecksilber vor der Destillation durch Schwefelkalium niederzuschlagen. Eine Filtration kann umgangen werden.

Mylius.

Methode um Chlor und Brom qualitativ zu scheiden von E. Berglund (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, 184—195). Es wird eine Methode zur Trennung von Chlor und Brom eingehend beschrieben, welche sich darauf gründet, dass eine Mischung von saurem Kaliumsulfat und Kaliumpermanganat in bestimmter Concentration aus einer Lösung von Bromid alles Brom freimacht, während dieselbe Mischung auf Chlorid keinen Einfluss hat und dass das freie Brom mittelst eines Luftstromes leicht und vollständig aus einer Lösung ausgetrieben werden kann. Der Einfluss der Kaliumpermanganatlösung, sowie einer Salpeterlösung auf die mit $KHSO_4$ versetzte Bromid- oder Chloridlösung bei verschiedener Concentration und Temperatur wurde

experimentell geprüft. Hinsichtlich der detaillirten Beschreibung des Verfahrens bei der Analyse muss auf das Original verwiesen werden. Will.

Vortmann's Methode direkt Chlor neben Brom zu bestimmen von E. Berglund (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, 196—199). Vortmann's Methode (*diese Berichte* XV, 1106 *a*) giebt nach den Versuchen des Verfassers keine guten Resultate, insofern beim auch wiederholten Abdampfen eines Bromids mit Bleisuperoxyd und 2—3 procentiger Essigsäure nicht alles Brom ausgetrieben werden kann. Etwas bessere Resultate erhält man auf Zusatz eines Sulfats, insofern dadurch die Bildung des schwer zersetzbaren Bleibromids vermindert wird, doch sind dieselben auch unter dieser Bedingung nicht zufriedenstellend. Will.

Bemerkungen zu Schulze's Verfahren der quantitativen Bestimmung der Halogene in aromatischen Verbindungen von L. P. Kinnicutt und R. C. Sweester (*Americ. Chem. Journ.* VI, 415). Schulze hat seine Methode (*diese Berichte* XVII, 1675) nur an vier Körpern geprüft; die Verfasser versuchten nach derselben das Brom in verschiedenen Substitutionsprodukten der Phenylpropionsäure zu bestimmen. Die Phenyldibrompropionsäure ergab hierbei nur die Hälfte des theoretischen Bromgehaltes, es entstand Monobromstyrol, welches weiterer Zersetzung Widerstand bot. Die Monobromzimmtsäuren erlitten keine Zersetzung. Die Verfasser sprechen dem Verfahren von Schulze nur begrenzte Anwendung zu. Schertel.

Ueber ein Verfahren zur leichteren elektrolytischen Ausfällung verschiedener Metalle aus sauren Lösungen von C. Luckow (*Chem. Ztg.* 9, 338). Verfasser bewirkt die elektrolytische Abscheidung des Zinks, welches, wie gewisse andere Metalle, in sauren Lösungen sich nicht vollständig und gleichmässig abscheiden lässt (vergl. *Dingl. polyt. Journ.* 177 und 178) selbst in Gegenwart starker Säuren dadurch, dass er das Metall in das Amalgam überführt. Dies geschieht in der Weise, dass in die gewogene Platinschale ein bestimmtes Gewicht von metallischem Quecksilber (statt dessen kann auch eine Lösung eines Quecksilbersalzes von bekanntem Gehalte angewendet werden) und alsdann ein abgemessenes Volumen der zu zersetzenden Zinklösung gebracht wird. Das aus derselben durch eine Meidinger'sche Batterie von 6—8 Elementen abgeschiedene Metall wird von dem Quecksilber in Zinkamalgam verwandelt, welches die innere Fläche der Schale gleichmässig überzieht. Verfasser empfiehlt die Ueberführung in das Amalgam auch bei denjenigen Metallen, welche sich wie das Silber in voluminöser Form abscheiden. Rubemann.

Bemerkung über die Trennung mit Chlorwasserstoff gefällter Metalle von Joseph Barnes (*Chem. News* 51, 97). Die bekannte Thatsache wird in Erinnerung gebracht, dass es nicht gelingt, dem in einer Silber- und Quecksilberlösung mit Salzsäure erzeugten Niederschlage das Chlorsilber durch Digestion mit Ammoniak vollkommen zu entziehen.

Mylius.

Sauerstoffbestimmung im Stahl von M. Troilus (durch *Berg- u. Hüttenm. Ztg.* 1885, 83; aus *Jern-Kont. Annaler* 1885, 482). Durch Behandeln der Bohrspäne mit Eisenchlorid, welches das Eisen auflöst, lässt sich aus dem geglühten Rückstande, welcher Eisenoxydul, Schwefeleisen, Phosphoreisen und Spuren von Kieselerde enthält, das Gewicht des Eisenoxyduls — als solches ist der Sauerstoff im Eisen vorhanden — bestimmen, wenn der Gehalt an Schwefel und Phosphor wie in Stahl und Eisen aus demselben Rohmaterial auf einem Werke annähernd constant ist.

Ruhemann.

Die Bestimmung von Graphit in Mineralien von J. B. Mackintosh (*Chem. News* 51, 147—148). Das graphithaltige Gestein wird gepulvert und im Silbertiegel mit geschmolzenem Kali behandelt; die Gangart wird dabei aufgeschlossen, die organischen Substanzen zerstört. Man digerirt die Schmelze mit Wasser, filtrirt und behandelt den Rückstand mit Salzsäure zur Auflösung des Eisenoxyds etc. Der unlösliche Rest besteht aus reinem Graphit. Nach Angabe des Verfassers ist diese Methode noch nicht zur analytischen Bestimmung, wohl aber zur Reinigung des Graphits für den Handel empfohlen worden (Schlöffel, *Zeitschr. d. k. k. geolog. Reichsanstalt* 1866, p. 126).

Mylius.

Ueber ein neues Löthrohrreagens von Wheeler und Ludeking (*Chem. News* 51, 88). Als Löthrohrreagens wird Jodtinktur in Vorschlag gebracht an Stelle der von E. Haanel empfohlenen Jodwasserstoffsäure. Die zu prüfende Substanz wird auf eine Gypsplatte gebracht, mit dem Reagens befeuchtet und der oxydirenden Löthrohrflamme ausgesetzt; es bilden sich Beschläge der charakteristisch gefärbten Metalljodide. Sind dieselben weiss wie bei Kupfer, Cadmium und Zink, so soll die Unterlage vor dem Versuch berusst werden.

Mylius.

Ueber die Ursache des Zurückgehens der löslichen Phosphorsäure in kalihaltigen Superphosphaten von Schucht, G. Loges, A. Emmerling (*Chem. Ztg.* 9, 283). Versuche, welche die Verfasser zur Auffindung der Ursache des Zurückgehens der löslichen Phosphorsäure in kalihaltigen Superphosphaten angestellt haben, ergaben, dass dieselben in der Zusammensetzung und der Natur der angewendeten Kalisalze liegt. Die auf calcinirtes Düngersalz verarbeiteten Abfallsalze der Stassfurter Fabriken enthalten stets Magnesium-

chlorid, das bekanntlich beim Erhitzen im feuchten Zustande unter Entwickelung von Salzsäure in ein basisches Chlorid übergeht, welch' letzteres das Zurückgehen der Phosphorsäure hervorruft. Dieser Uebelstand wäre zu beseitigen, wenn statt der calcinirten, völlig neutrale, vorsichtig getrocknete Kalisalze verwendet würden. Ruhemann.

Bemerkungen zu Hrn. Mohr's Arbeit über die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure von A. Petermann (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, p. 175—178). Verfasser erörtert, dass die von Mohr, *diese Berichte* XVIII, p. 35, Ref., vorgeschlagenen Verbesserungen der Methode zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Düngern etc. theils nur schon Bekanntes enthalten, theils Neuerungen einführen, welche nur Verwirrung, keine Vortheile bringen. Wim.

Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure von C. Glaser (*Zeitschr. anal. Chemie* 24, 178—180). Das Princip der vom Verfasser für Düngeranalysen empfohlenen Methode beruht auf der Thatsache, dass Phosphorsäure in Gegenwart von Kalksalzen unter Anwendung von Ammoniumcitrat durch Magnesiamixtur direkt gefällt wird, vorausgesetzt, dass genug Schwefelsäure vorhanden ist, um die Kalksalze in Sulfate überzuführen und nicht mehr Ammoncitrat zur Anwendung kommt als nöthig ist, um die Kalksalze in alkalischer Lösung zu halten. Zur Ausführung der Methode dienen:

1. Magnesiamixtur: 140 g Magnesiumsulfat, 150 g Ammoniumsulfat und 30 g Chlorammonium werden in 350 ccm Ammoniak (16 pCt.) und 1650 ccm Wasser gelöst und nach einigen Tagen filtrirt.
2. Citronensäurelösung (50 pCt.).
3. Ammoniakwaschflüssigkeit 250 ccm, 16 pCt. Ammoniak werden auf 1 Liter verdünnt.

Die Phosphorsäurelösung wird mit Ammoniak, bis eben Trübung entsteht, dann mit nur soviel Citronensäure versetzt, dass sich die Flüssigkeit wieder klärt. Reagirt diese dann alkalisch, so ist sie zur Fällung fertig, andernfalls muss der Punkt durch vorsichtigen Ammoniakzusatz gesucht werden. Dann wird unter Umrühren Magnesiamixtur und ein starker Ueberschuss von Ammoniak zugegeben, nach 12stündigem Stehen filtrirt, mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen, der Niederschlag in Schwefelsäure gelöst und die Phosphorsäure im Filtrat nochmals gefällt. Vorzüge der Methode sind geringer Zeitaufwand, Ersparniss der theuren Molybdänsäure und gute Resultate. Wim.

Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure nach der Oxalmethode im Vergleich zu der in den Vereinigten Staaten als maassgebend anerkannten Modifikation der Citratmethode

von C. Glaser (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, 187). An Stelle von Ammoncitratlösung wird zur Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure eine gesättigte Lösung von Ammonoxalat (in Siedehitze) empfohlen, mit welcher namentlich bei aufgeschlossenen Phosphaten mit geringem Eisengehalt gute Resultate erhalten werden. Bei natürlichen Guanosorten und Eisenphosphaten ist eine weitere Modifikation nöthig. WIN.

Ueber die Analyse des vulkanisirten Kautschucks insbesondere die Bestimmung des Schwefels in demselben von B. Unger (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, 167—174). Beim Vulkanisiren mit englischem Goldschwefel, der durch Zersetzung eines Gemisches von Calciumsulfantimoniat, Calciumhyposulfid und Mehrfach-Schwefelcalcium mit Schwefelsäure erhalten wird, erhält man beim Zusammenkneten ein Gemenge, das ausser freiem Schwefel und Antimonsulfid noch den Schwefel des Gypses enthält. Beim Vulkanisiren, d. h. Ueberführung des Schwefels in die organische Verbindung bei höherer Temperatur können nur die beiden ersteren mitwirken, es ist daher, um zu wissen, wieviel zum Vulkanisiren verwerthbaren Schwefel ein Muster besitzt, nöthig, seinen Gehalt an Schwefel, Antimon und Calcium zu kennen. Zur Bestimmung des Schwefels werden 0.5 g Kautschuck in etwa 100 Stückchen zerschnitten, und mit 12 g Kupferoxyd und 2 g Soda unter gewissen Vorsichtsmaassregeln gemischt und geglüht. Der Rückstand wird in Salpetersalzsäure aufgenommen eingedampft, um die Antimonsäure abzuscheiden, das Filtrat mit Chlorbaryum gefällt, und diese Fällung nach dem Schmelzen des Niederschlags mit Natriumcarbonat wiederholt. Der Antimongehalt wird durch Glühen der Probe (1.5 g) mit krystallisirtem Schwefelnatrium 10 g, Uebersättigen der wässrigen Lösung mit Salzsäure und Erhitzen des Niederschlags im Schwefeldampf in der Form von Sb_2S_3 erhalten und gewogen. Das Calcium wird durch Einäschern des Kautschucks (2.5 g), Aufnehmen des Rückstands in Salzsäure, Eingiessen in Wasser, Uebersättigen mit Ammoniak und Filtriren vom Antimon getrennt, aus dem Filtrate mit Ammoniumoxalat gefällt und als kohlensaurer Kalk gewogen. WIN.

Zur Erkennung der Citronensäure von C. Mann (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, 201). Citronensäure giebt mit Glycerin eingedampft, dann mit Ammoniak aufgenommen und nach dem Wegkochen des Ammoniaks mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt eine intensiv grüne Färbung. Die grüne Farbe kann auch durch Salpetersäure hervorgerufen werden, geht aber in diesem Falle leicht in ein dunkles Blau über. Weinsäure und Aepfelsäure zeigten diese Reaktionen nicht. WIN.

Ueber die Bestimmung der Weinsäure in Rohweinstein, Hefe, Kalktartrat, Sablons (Rückstände der Cremor tartari-Fabrikation) u. s. w. von G. Krämer (*Chem. Ztg.* 9, 247), L. Weigert hat in der *Zeitschr. f. anal. Chem.* 28, 357 (vgl. auch *Chem. Ztg.* 8, 1438) eine Methode zur Bestimmung des Gehaltes an Weinsäure im Kalktartrate des Handels veröffentlicht, welche auf der Ueberführung desselben durch Kochen mit Kaliumcarbonat in Kaliumtartrat und auf der Umwandlung des letzteren durch Essigsäure in Weinstein beruht, der nach Zusatz von 90 pCt. Alkohol und Stehenlassen abfiltrirt, mit Spiritus gewaschen und durch Titration mittelst Kalilauge bestimmt wird. Verfasser hat diese Methode, die in ihrem Principe nicht neu ist, sondern bereits seit 10 Jahren bei genauen Bestimmungen angewandt wird, einer Prüfung unterworfen und gefunden: 1) In Folge der Anwesenheit von Traubenkernen, Schalen, Holztheilchen u. s. w. in der zu prüfenden Substanz ist eine feine Pulverisirung derselben schwer zu bewerkstelligen und daher ein längeres Erhitzen (ca. 2 Stunden) mit Kaliumcarbonat nöthig. 2) Zur Prüfung ist absoluter Alkohol, den man früher in Anwendung brachte nicht erforderlich, sondern es genügt, wie Weigert angiebt, 90pCt. Alkohol. 3) Nach Zusatz von Essigsäure und Alkohol zu der Lösung von Kaliumtartrat, muss man, um genaue Resultate zu erzielen, 2 bis 3 Stunden stehen lassen, bevor man das Kaliumbitartrat abfiltrirt. 4) Zum Auswaschen des Weinsteins eignet sich statt des Alkohols eine von Warington vorgeschlagene 5pCt. mit Kaliumbitartrat gesättigte Chlorkaliumlösung. Die Correction ist dann von jedem Chemiker zu ermitteln, kann indess, da sie sehr gering ist, für die praktische Analyse vernachlässigt werden. Um zu bestimmen, wieviel von der auf diesem Wege gefundenen Totalsäure in Form von Weinstein in der Probe vorhanden ist, empfiehlt Verfasser, mit Natronlauge zu neutralisiren, das Filtrat in angegebener Weise in Weinstein überzuführen und mit $^1/_2$-Normal-Natronlauge zu titriren. Ruhemann.

Ueber einen einfachen Process der Zuckeranalyse von P. Casamajor (*Amer. Chem. Soc.* 7, 42—45). Das Verfahren, dessen Verfasser Erwähnung thut, ist die empirische Methode der Zuckerbestimmung, welche unter dem Namen »$^4/_5$-Process« bekannt ist (vgl. Wurtz, *Dict. de Chim.* 3, 67). Dasselbe beruht darauf, dass das Wasser und die Asche auf bekannte Weise bestimmt, das Gewicht der »organischen Substanzen« als »$^4/_5$« desjenigen der Asche angenommen wird, während man den Traubenzucker, der nur in geringer Quantität vorkommt, nach der Farbe des Rübenzuckers schätzt. Die Differenz der Summe dieser 4 Zahlen von 100 giebt den Zuckergehalt an. Ruhemann.

Ueber Methoden der Indigobestimmung von Henry M. Rau (*Amer. Chem. Soc.* 7, 16—19). Verfasser empfiehlt vor allen anderen Methoden der Indigo-Bestimmung ein Verfahren, das sich auf die von Fritsche (*Ann.* 44, 290) angegebene Ueberführung des Indigos durch Traubenzucker in Indigoweiss gründet, welches bei Gegenwart von Natronlauge in Lösung geht und so von den Verunreinigungen getrennt werden kann. Das aus der Lösung durch einen Luftstrom abgeschiedene Indigotin wird bei 110° C. getrocknet und gewogen. Mit Hilfe eines einfachen Apparates, den Verfasser beschreibt, hat derselbe nach dieser Methode gute Resultate erhalten. Ruhemann.

Schätzung des Morphins in Opium von J. Howard Wainwright (*Amer. Chem. Soc.* 7, 45—51). Verfasser beschreibt eine von Squibbs (*Ephemeris* 1, [1]) angegebene Methode zur annähernden Bestimmung des Morphins im Opium, deren er sich seit einiger Zeit mit Vortheil bedient. Der wässerige Auszug eines bestimmten Gewichtes der Drogue wird auf ein kleines Volumen eingedampft, alsdann mit etwas Alkohol, einer genügenden Menge Aether und einigen Kubikcentimetern 10 procentiger Ammoniaklösung versetzt und stark geschüttelt, bis sich Krystalle von Morphin zeigen. Man lässt nunmehr 12 Stunden stehen, bringt das mit Aether zur Entfernung des Narcotins gewaschene Morphin auf ein gewogenes Filter, trocknet bei 100° und wägt. Ruhemann.

Bestimmung von Salpetrigsäureäther von David B. Dott (*Pharm. Journ.* III, 697—698). Die einzelnen Bestimmungsmethoden des Nitrits werden mit Rücksicht auf die praktische Ausführung verglichen und bezüglich des Resultats ziemlich übereinstimmend gefunden. Schliesslich wird die vom Verfasser herrührende Methode der Zersetzung mit angesäuertem Jodkalium und Titration des ausgeschiedenen Jods als am zweckmässigsten empfohlen. Mylius.

Die Bestimmung von Aethylnitrit im Spiritus nitrosus und verwandten Präparaten von Alfred H. Allen (*Pharmac. Journ.* III, 673—675). Die bisher gebräuchlichen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Nitrits sind 1. die Messung des bei der Verseifung mit Schwefelsäure unter Zusatz von Ferrosulfat entstehenden Stickoxyds nach Eykman, 2. die Bestimmung des bei der Digestion mit angesäuerter Jodkaliumlösung ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat nach Dott. Der Verfasser schlägt nun vor, die Zersetzung in derselben Weise mit Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure vorzunehmen, jedoch an Stelle des Jods mittelst eines Lunge'schen Nitrometers das Stickoxyd zu messen, welches dabei in Freiheit gesetzt wird. Mylius.

Entdeckung von Phenol in Kreosot von Peter Mac Ewan (*Pharm. Journ.* III, 754). Eine von Eykman angegebene Reaktion

auf Phenol, welche sich auf die Rothfärbung von Phenolsulfosäure durch Aldehyd gründet, wird zur Erkennung von Phenol im Kreosot, jedoch mit geringem Erfolge, zu verwerthen gesucht.

Myllus.

Titration des Harnstoffs mittelst Bromlauge von H. J. Hamburger (*Zeitschr. f. Biologie* 20, 286—306). Verfasser äussert Bedenken gegen die Liebig-Pflüger'sche Methode der Harnstoffbestimmung (vergl. *De quantitatieve bepaling van Ureum in Urine*, J. D. Utrecht, 1882) und empfiehlt ein Titrationsverfahren mittelst Bromlauge statt des bisher üblichen volumetrischen. Zu letzterem ist nach Quinquaud (*Moniteur scientifique*, 3. Sér. 1882, II) eine Bromlauge von bestimmter Zusammensetzung nöthig; zu ersterem kann eine beliebige Bromlauge dienen. Verfasser benutzt in der Regel eine Lösung von 30 g Natriumhydrat in 1 L Wasser, welche mit 20 ccm Brom geschüttelt und durch Asbest filtrirt wird; ihr Titer hält sich wochenlang ziemlich unverändert. Der Harn (10 bis 20 ccm) wird vorsichtig unter Umschütteln mit der Bromlauge versetzt bis die Gasentwickelung aufgehört hat, man giebt dann noch einen Ueberschuss von 1—3 ccm hinzu und wartet 5 bis 10 Minuten; dann wird der Ueberschuss von Bromlauge durch titrirte Lösung von arsenigsaurem Natron reducirt (nachdem die Flüssigkeit heller gelb geworden, werden noch ca. 3 ccm von letzterer Lösung einfliessen gelassen), das vorhandene Natriumhydrat durch Einleiten von Kohlensäure gesättigt und nach Zusatz von 20 ccm gesättigter Natriumcarbonatlösung und einigen Tropfen Stärkekleister der Ueberschuss von arsenigsaurem Natron mit $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung (in Jodkalium gelöst) titrirt. Die das Ende der Titrirung anzeigende Bläuung verschwindet im Harn nach einiger Zeit. Die Lösung von arsenigsaurem Natrium wird durch Auflösen von 38.4 g dieses Salzes oder durch Lösen von 19.8 g arseniger Säure und von 10.6 g Natriumcarbonat in 1 L Wasser dargestellt; vor dem Gebrauche wird sie unter Zusatz von Natriumcarbonat mit der $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung titrirt. Um das Verhältniss zwischen Bromlauge und Natriumarsenitlösung zu bestimmen, wird erstere mit einem Ueberschuss von letzterer versetzt, Kohlensäure eingeleitet, Natriumcarbonatlösung zugefügt und dann der Ueberschuss der Arsenitlösung mit Jodlösung titrirt. Schliesslich muss noch der Wirkungswerth der Bromlauge gegen eine Harnstofflösung von bekannter Concentration festgestellt werden; dies geschieht in derselben Weise wie die oben beschriebene Titrirung im Harn. Die vom Verfasser ausgeführten Controlanalysen erweisen die Brauchbarkeit der Methode; die Differenzen einzelner Bestimmungen blieben unter 1 pCt. Nähere Angaben über die Wirkung verschieden concentrirter Bromlaugen siehe im Original.

Herter.

Ueber analytische Operationen und Apparate von R. Wollny (*Zeitschr. anal. Chem.* **24**, 202; s. a. *diese Berichte* XVIII, Ref. 238). Es werden beschrieben und durch Abbildung erläutert Extraktionsapparate, Apparate zur fraktionirten Destillation unter Anwendung einer Wärmequelle von constanter Temperatur (besonders auch zur Werthprüfung von Petroleum geeignet), neue Formen eines Vaporimeters, von Vacuumexsiccatoren mit Vorrichtung zum Erwärmen, ein Thermoregulator, Gasentwickelungsapparate etc. Sämmtliche Apparate sind von R. Muenke, Louisenstrasse 58, Berlin NW. zu beziehen.

Will.

Bericht über Patente

von **Rud. Biedermann.**

Finch und Willoughby in Plymouth. Verfahren und Apparat zur Fabrikation von Schwefelsäure. (Engl. P. 3086 vom 11. Februar 1884.) Die schwefligen und nitrosen Gase werden nach Passirung eines Gloverthurms von einer Pumpe angesaugt. Vor ihrem Eintritt in die Pumpe gelangen sie erst in eine Erweiterung der Leitung, wo sie einem Wasser-, Dampf- oder Säure-Spray ausgesetzt werden. Sie werden dann durch die Pumpe in einen Thurm gepresst, wo der auf ihnen lastende Druck die Schwefelsäurebildung befördern soll. Die entstandene Schwefelsäure fliesst unten durch ein Ventil aus. Am oberen Ende des Thurmes ist ein Ventil angebracht durch welches, sobald der Druck eine gewisse Grösse erreicht hat, die uncondensirten Gase in einen zweiten Thurm von gleicher Einrichtung entweichen können. Von dem letzten Thurm einer Batterie aus gehen die von schwefliger Säure freien Gase in den Gay-Lussacthurm zur Absorption der salpetrigen Gase.

Ch. Wigg und J. Waller Pratt in Runcorn. Fabrikation von Soda und Chlor. (Engl. P. 3673 vom 21. Februar 1884.) Die Chlorammoniumlaugen der Ammoniaksodafabrikation werden in einem Kessel erhitzt, bis alles freie Ammoniak und Ammoniakcarbonat entwichen ist, und dann bis zur Trockne oder bis zur Krystallisation des Salmiaks und Chlornatriums verdampft. Der Rückstand wird mit

fein gemahlenem Calciumcarbonat vermischt und das Gemisch in einer halbkugeligen Pfanne, auf welche eine entsprechende Haube passt, erhitzt. Kohlensaures Ammoniak sublimirt in den Deckel. Wenn dieser erhitzt wird, so können die Dämpfe des kohlensauren Ammoniaks direkt in die Kochsalzlösung für die Sodafabrikation geleitet werden. Während das rückständige Chlorcalcium noch heiss ist, wird der Deckel mit dem Sublimat entfernt und durch einen anderen ersetzt, der mit einer Ableitungsröhre versehen ist. Dann wird Schwefelsäure in die Pfanne gebracht, die entwickelte Salzsäure wird in Condensationsapparaten aufgefangen, der Rückstand als Gyps verwerthet. Das sublimirte kohlensaure Ammoniak wird in gesättigter Kochsalzlösung gelöst, und in diese wird noch ein Molekül Kohlensäure geleitet. Die vom Natriumbicarbonat getrennte Salmiaklösung tritt wieder in den Kreislauf. Durch diese Anwendung von Calciumcarbonat, welches auch durch Baryum-, Strontium- oder Magnesiumcarbonat ersetzt werden kann, wird also die Entwickelung und das Einpumpen von einem Molekül Kohlensäure gegen früher erspart.

Ernest Solvay in Brüssel. Neuerung in der Fabrikation von Chlor und Chlorkalk. (D. P. 31219 vom 7. Mai 1884.) Um bei dem im D. Patent No. 1185 (vgl. Engl. P. 77, 1877 in Bd. XI, S. 262 der Ber.) beschriebenen Verfahren die aus Chlorcalcium und Kieselerde oder Thon bestehende Mischung schwerer schmelzbar zu machen und um einen Rückstand von grösserer Basicität zu erhalten, wird derselben ein Theil des Rückstandes einer früheren Operation wieder zugefügt. Die Silicate und Aluminate werden vor dem Vermischen durch Behandlung mit Säuren und durch Brennen, für sich oder gemischt mit oxydirenden Mitteln, wie Nitraten, von Kohlensäure und organischen Substanzen befreit. Ebenso wird der zu verwendenden Luft Kohlensäure und Wasserdampf durch geeignete Mittel entzogen. Die zur Ausführung des Verfahrens dienenden Apparate werden mit mehr oder weniger feuerbeständigen und unangreifbaren, sich verglasenden oder anderen Ueberzügen zum Schutze des Eisens versehen. Das gebildete Chlorgas wird systematisch durch eine Reihe von Kalkabsorptionskammern geleitet, in welchen der gepulverte Kalk auf Lagen von Asbesttuch oder ähnlichen Geweben ausgebreitet ist und in welchen das Chlorgas gezwungen wird, die Kalkschichten von oben nach unten zu durchstreichen.

J. Wilson in Berwick. Fabrikation von Kaliumchlorat. (Engl. P. 5975 vom 5. April 1884.) Ein Gemisch von Chlorkalium und Magnesia in Wasser fliesst durch eine Reihe von Gefässen, in welchen eine systematische Sättigung mit Chlor stattfindet. Bei der Verdampfung der Lösung krystallisirt Kaliumchlorat aus; die Chlormagnesiummutterlauge wird weiter eingedampft und der Rückstand im Muffelofen geglüht, wobei Chlor, Salzsäure und Magnesia erhalten wird.

S. Pitt in Sutton. Fabrikation von Kaliumbichromat und anderen Chromaten. (Engl. P. 4102 vom 28. Februar 1884.) Bei dem gewöhnlichen Verfahren, nach welchem Chromerz mit Kalk und Pottasche oder Soda geglüht und die resultirende Masse ausgeglüht wird, bleibt ein grosser Theil Chromsäure in complexer unlöslicher Verbindung mit Eisenoxyd, Thonerde und Kalk zurück. Auch dieser Theil soll nun gelöst werden, wenn man bei der Auslaugung Alkalicarbonat zersetzt und dann Kohlensäure durch die Flüssigkeit leitet. Es muss etwas mehr Kalicarbonat (etwa 5 Procent mehr) zugesetzt werden, als der Menge der unlöslichen Chromsäure entspricht.

W. J. Donald in Glasgow. Fabrikaten von Chromaten und Bichromaten. (Engl. P. 6731 vom 13. März 1884.) Der Erfinder bezweckt die Darstellung von Ammoniumchromat und -bichromat. Eine Lösung von Natriumcarbonat wird mit Salmiak versetzt. Beim Eindampfen scheidet sich Chlornatrium aus. Das Chromat wird durch Säurezusatz in Bichromat verwandelt und zur Trockne verdampft.

Potter und Higgin in Bolton. Fabrikation von Natriumbichromat. (Engl. P. 5552 vom 27. März 1884.) Die nach früher beschriebenem Verfahren (D. P. 26944, vergl. Bd. XVII, 3 S. 218) erhaltenen Sulfat- und Kochsalzkrystalle, welche aus der Chromatlösung herausgesoggt worden sind, werden mit kalter Salzsäure gewaschen. Die mit Chromat vermischte Säure dient dazu, um die Chromatlösung zu »bichromatisiren«.

S. C. Gorman in Ayr. Fabrikation von Natriumbichromat. (Engl. P. 4195 vom 1. März 1884.) Ein Gemisch von 250 Theilen Chromeisenerz, 150 Theilen Kochsalz und 240 Theilen Calciumhydrat wird bei Gegenwart von überhitztem Dampf auf 550 bis 850° erhitzt. Die entwickelte Salzsäure wird condensirt; das chromsaure Natrium wird in Wasser gelöst, die Lösung eingedampft und mit soviel Schwefelsäure versetzt, dass sich Bichromat bilden kann. Beim Abkühlen krystallisiren Natriumsulfat und -chlorid aus. Die Lösung des Natriumbichromats wird unter Anwendung heisser Luft weiter eingedampft und noch flüssig in metallische Gefässe geschafft.

Donald in Glasgow. Fabrikation von Chromaten und Bichromaten. (Engl. P. 4811 und 5948 vom 13. März 1884.) Beim Glühen des Chromerzes wird die Potasche durch Aetznatron, Natriumsulfat, oder -carbonat ersetzt. Die ausgelaugte Flüssigkeit, welche Natriumsulfat und -chromat enthält, wird mit Baryum- oder Calciumchlorid versetzt. Aus dem Filtrat wird das Chlornatrium durch Eindampfen ausgeschieden. Man kann vorher genügend Schwefelsäure zusetzen, um das Chromat in Bichromat zu verwandeln.

Nach dem P. 5948 desselben Erfinders wird das fast reine Natriumchromat mit der äquivalenten Menge kaustischem Kalk gefällt. Das

Calciumchromat wird durch Filterpressen von der Aetznatronlauge getrennt. Durch Behandeln mit Schwefelsäure wird das Calciumchromat in Bichromat verwandelt; die von dem Gyps getrennte Lösung liefert beim Eindampfen eine reine Krystallisation.

S. Gilchrist Thomas. Fabrikation von Chromverbindungen. (Engl. P. 5130 vom 19. März 1884.) Das Chromeisenerz wird zunächst in einen Hochofen erhitzt, wobei ein Ueberschuss von Coks oder Holzkohle und ein sehr heisser Wind verwendet wird. Das resultirende Roheisen enthält nahezu alles Chrom in Verbindung mit Eisen und Kohlenstoff. Dieses Roheisen kommt dann in einen Bessemerconverter oder einen Gasofen mit basischer oder neutraler Ausfütterung, wie Kalk, Magnesia oder Chromeisenerz. In den Converter wird eine Menge Kalk oder Alkalichlorid oder Alkalicarbonat oder -hydrat eingeführt, welche mehr als hinreichend ist, um sowohl mit dem bei der Oxydation gebildeten Chromoxyd, als auch mit der aus dem Roheisen stammenden Kieselsäure und Phosphorsäure sich zu verbinden. Die Schlacke besteht wesentlich aus Alkali- bezw. Calciumchromat. Nach der Auslaugung derselben mit Wasser wird die Lösung in bekannter Weise behandelt.

Chambers und Smith in Sheffield. Coksöfen, bei welchen die Destillationsprodukte durch den Boden abgeführt werden. (D. P. 31169 vom 26. August 1884.) Durch ein rings um den Ofen geführtes Rohr wird heisse Luft in den Raum oberhalb der Kohlen eingeblasen, um das zu vercokende Material zu durchdringen, und die Destillationsprodukte werden durch den durchlöcherten Boden abgetrieben.

Maxwell Dixon in Glasgow. Reinigung des Wassers, um es für die Brauerei sowie für andere Zwecke geeignet zu machen. (D. P. 31088 vom 15. December 1883.) Das Wasser wird zunächst in einem Gefäss mit gelöschtem Kalk unter gleichzeitiger Injection von Luft mittels Dampfstrahlgebläses innig gemischt. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird das von demselben durch Filtration getrennte Wasser in einem zweiten Gefäss mit Kohlensäure, welche ebenfalls mittels Dampfstrahlgebläses eingetrieben wird, behandelt. Vorher kann man die durch die Behandlung mit Kalk entstandenen Aetzalkalien durch Säuren neutralisiren.

Czimatis in Stolberg. Verfahren zur Darstellung von Zinnchlorid. (D. P. 31550 vom 22. October 1884.) Ein Gemisch von Zinnoxyd bezw. Zinnoxydhydrat und den Chloriden der alkalischen Erden (z. B. Magnesiumchlorid) oder eine durch Eindampfen einer mit dem Chlorid eines Alkali- oder eines Erdalkalimetalles (Chlornatrium oder Chlormagnesium) versetzten Auflösung von Zinnoxyd in

Salzsäure erhaltene Masse wird erhitzt und das abdestillirende Zinnchlorid aufgefangen.

Favier in Paris. Beseitigung der Hygroskopicität an der Luft leicht zerfliesslicher Stoffe zum Zwecke der Herstellung von Schiesspulver. (D. P. 31411 vom 27. Mai 1884.) Die hygroskopischen Stoffe, namentlich Natrium- und Ammoniumnitrat, werden sorgfältig getrocknet, mit Paraffin oder Nitronaphtalin in einer Knetmaschine innig vermischt und in erwärmten Formen einem hohen Druck ausgesetzt.

Ad. Tedesco in Mügeln bei Pirna. Herstellung von Milchglas oder Email durch Zusatz von Alkalifluorid. (D. P. 31112 vom 4. November 1883.) Der Glasmischung wird Alkalifluorid zugesetzt. Dieses wird entweder durch Behandeln von Alkalien bezw. kohlensauren Alkalien mit Flusssäure oder durch Einwirkung der Flusssäure auf Alkalialuminat dargestellt. In ersterem Falle lässt man zweckmässig das Alkali im Ueberschuss sein. Bei Verwendung dieses Präparates setzt man dem Glassatz noch Thon hinzu. Im zweiten Falle erhält man ein Gemisch von Alkalifluorid und Thonerde, welches als solches anwendbar ist.

Alf. Dun in Frankfurt a./M. Zweizelliges galvanisches Element. (D. P. 31064 vom 19. Juli 1884.) Die eine Zelle enthält Kohle und concentrirtes oder sehr wenig verdünntes Königswasser und die andere Zelle enthält Eisen und auf 1 : 20 bis 1 : 10 verdünntes Königswasser. Bei Neubeschickung dieses Elementes, welches 20 Stunden constant bleiben soll, ist nur für die Kohlenzelle neue Erregungsflüssigkeit erforderlich, während für die Eisenzelle die aus der Kohlenzelle entnommene Flüssigkeit nach entsprechender Verdünnung benutzt wird.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S. Stallschreiberstr. 45 46.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Erscheinungen, welche sich beim Verdampfen der permanenten Gase im Vacuum zeigen; über die Grenze der Anwendbarkeit des Wasserstoffthermometers und über die Temperatur, welche man durch die Ausdehnung des verflüssigten Wasserstoffs erhält von S. Wroblewsky (*Compt. rend.* 100, 979). Die Angaben einer Thermosäule aus Kupfer und Neusilber und diejenigen eines Wasserstoffthermometers bleiben nach dem Verfasser bis —193° in Uebereinstimmung, wenn man dieselben zwischen + 100° und —130° in Einklang gebracht hat. Unter —193° zeigt das Wasserstoffthermometer zu hohe Temperaturen an, weil der Wasserstoff anfängt sich zu verdichten. Verfasser theilt die Dampfspannungen von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd bei Temperaturen bis ca. 200° nach den Angaben der Thermosäule mit. Es geht daraus hervor, dass man durch Verdampfung der genannten Gase im leeren Raume keine Temperaturen erzeugen kann, die beträchtlich unter 200° liegen. — Wasserstoff, einem Drucke von ca. 190 Atmosphären unterworfen, durch im Vacuum siedenden Stickstoff abgekühlt und alsdann unter gewöhnlichem Luftdrucke plötzlicher Ausdehnung ausgesetzt, bildet einen grauen Nebel, in welchem keine ungefärbten Tröpfchen sichtbar sind. Man kann jedoch noch nicht sagen, ob der Wasserstoff als wirkliche Flüssigkeit metallisches Ansehen zeigen würde oder nicht. Die Thermosäule zeigte in dem Nebel 208—211° an. Doch ist es nicht sicher, ob sich während der kurz dauernden Erscheinung Temperaturgleichgewicht hergestellt habe.

Horstmann.

Ueber den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenoxyds sowie der atmosphärischen Luft als Kältemittel von S. Wroblewski (*Monatsh. f. Chem.* 6, 204—248). (Mit 1 Tafel.) In der interessanten, ausführlichen Arbeit wird vom Verfasser behandelt: 1) Das Giessen der verflüssigten Gase, 2) das

Comprimiren, Reinigen und Aufbewahren derselben, 3) die mit Hülfe des verdunstenden Aethylens erreichbaren Temperaturen (durch Herabsetzung der Dampfspannung desselben auf 1—0.95 cm wurden —152° erreicht), 4) der Verflüssigungsapparat, in welchem die Verdunstungskälte des Aethylens auf die comprimirten Gase wirkt, 5) die Verflüssigung des Gases (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Luft) und seine Ueberführung unter atmosphärischen Druck, 6) die Messung der niedrigen Temperaturen, welche bei jenem Drucknachlass eintreten: sie geschieht schliesslich mit einem Kupfer-Neusilber-Thermoelement, denn das Wasserstoffthermometer liefert unter —193° zu niedrige Werthe, weil man sich offenbar der Verflüssigungstemperatur des Wasserstoffs nähert, 7) der kritische Zustand und die Spannkraftscurven der Dämpfe des flüssigen Stickstoffs, Kohlenoxyds und Sauerstoffs und das Verhalten der atmosphärischen Luft, 8) die Erscheinungen im Vacuum, Erstarrbarkeit der Gase, die Grenze für die Brauchbarkeit des Wasserstoffthermometers [vgl. unter 6)], 9) Schlussbemerkungen, Methoden der Zukunft. — Die beschriebenen Apparate und deren Handtirung sind ohne Zeichnung nicht verständlich. Aus den gewonnenen Zahlen seien folgende angeführt:

	Stickstoff	Kohlenoxyd
Kritischer Zustand	—146.25° bei 32.29 Atm. bis —146.45° bis 32.73 »	—141.1° bei 34.6 Atm. bis 35.2 »
Spannkraft des Dampfes	—146.35° bei 32.08 Atm. ⋮ ⋮ —160.06° » 14.7 » —193° » 74 cm ⋮ ⋮ —206° » 4.2 cm	—141.26° bei 34.42 » ⋮ ⋮ —159.7° » 12.80 » —190° » 73.5 cm ⋮ ⋮ —201.6° » 4 »

	Sauerstoff
Kritischer Zustand	—118° bei 50 Atm.
Spannkraft des Dampfes	—123.7° » 43.5 » ⋮ ⋮ —145.89° » 16.37 » —181.5° » 74 cm ⋮ ⋮ —200.4° » 2 »

Verflüssigte Luft siedet bei 0.7411 m Druck unruhiger als Stickstoff und Sauerstoff für sich und die rasche Aenderung der dabei beobachteten Siedetemperatur (—191.4° bis —188.05°) deutet darauf hin, dass die Flüssigkeit immer stickstoffärmer wird. Stickstoff erstarrt bei circa —203° unter 7—6 cm, Kohlenoxyd bei circa —199° unter 10—9 cm Druck.

Gabriel.

Verflüssigung und Erstarrung des Grubengases und Stickoxydes von K. Olszewski (*Compt. rend.* **100**, 940—943). Dem aus Natriumacetat bereiteten Grubengas lässt sich das darin enthaltene Aceton durch Waschen mit Wasser entziehen, und der gleichzeitig vorhandene Wasserstoff wird in der Weise entfernt, dass man das verflüssigte Gas aufkochen lässt, wobei Wasserstoff entweicht. Das aus Jodmethyl, Alkohol und Zinkkupfer bereitete Grubengas enthält schwer zu entfernenden Jodmethyldampf beigemischt. Verfasser beobachtete am verflüssigten Grubengase folgende Temperaturen:

bei	54.9 Atm.	—81.8° [1])	bei	21.4 Atm.	—110.6°	bei	1.0 Atm.	—164°
»	49.0 »	—85.4°	»	11.0 »	—126.8°	»	80 mm Hg	—185.8° [2])
»	40.0 »	—93.3°	»	6.2 »	—138.5°	»	5 » »	—201.5°
»	26.3 »	—105.8°	»	2.24 »	—153.8°			

Unter 80 mm Quecksilberdruck beginnt die Flüssigkeit zu erstarren und geht durch Drucknachlass in eine schneeige Masse über. — Stickoxyd, welches unter Abkühlung mit verdunstendem Aethylen verflüssigt wurde, zeigte folgende Temperaturen:

bei	71.2 Atm.	—93.5° [1])	bei	31.6 Atm.	—110.0°	bei	1.0 Atm.	—153.6°
»	57.8 »	—97.5°	»	20.0 »	—119.0°	»	138 mm Hg	—167.0° [2])
»	49.9 »	—100.9°	»	10.6 »	—129.0°	»	18 » »	—176.5°
»	41.0 »	—105.0°	»	5.4 »	—138.8°			

Das verflüssigte Gas ist farblos, sein Meniscus ist schon bei 71.1 Atm. kaum sichtbar.

Hierzu bemerkt Cailletet (p. 943), dass bereits früher auch ihm in ähnlicher Weise die Verflüssigung des Grubengases gelungen ist.

Gabriel.

Einfluss der Verdünnung auf den Coëfficienten der Gefrierpunktserniedrigung in Wasser gelöster Stoffe von F. M. Raoult (*Compt. rend.* **100**, 982). Verfasser theilt mit, dass er seine Resultate durch Curven dargestellt habe und bespricht die Gestalt dieser Curven, die jedoch in der vorliegenden Mittheilung nicht wiedergegeben sind.

Horstmann.

Ueber die Dampftensionen von Salzlösungen von G. Tammann (*Ann. Phys. Chem.* N. F. **24**, 523). Verfasser hat für eine grössere Anzahl von Salzen gemessen, um wieviel dieselben die Spannkraft des Wasserdampfes in ihren Lösungen vermindert haben bei variabler Verdünnung und Temperatur. An seine Resultate knüpft er nach verschiedenen Richtungen theoretische Discussionen, die im Originale nachzusehen sind.

Horstmann.

[1]) Kritischer Punkt. [2]) Erstarrungspunkt.

Ueber die Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs und des Chloroforms von G. Chancel und F. Parmentier (*Compt. rend.* 100, 773—776). Im Anschluss an frühere Versuche (*diese Berichte* XVII, Ref. 601) finden Verfasser folgende Zahlen für die Mengen Schwefelkohlenstoff in 1 L gesättigter, wässriger Lösung und zwar bei

0°	2.04 g	15°	1.87 g	30°	1.55 g	45°	0.70 g
5°	1.99 g	20°	1.79 g	35°	1.37 g	49°	0.14 g
10°	1.94 g	25°	1.69 g	40°	1.11 g		

Erwärmt man eine gesättigte Lösung (1 L), so trübt sie sich und mit den ersten Antheilen (etwa 20 ccm) destillirt der gesammte Schwefelkohlenstoff über. Chloroform zeigt nicht, wie Schwefelkohlenstoff, mit wachsender Temperatur eine gleichmässig abnehmende Löslichkeit, sondern ein Minimum bei 30°; bei derselben Temperatur liegt auch das Dichtigkeitsminimum der Lösung: es enthält nämlich 1 L Lösung bei

0°	9.87 g	Chloroform;	Dichte	der	Lösung	1.00398,
3.2°	8.90 g	»	»	»	»	—
17.4°	7.12 g	»	»	»	»	1.00284,
29.4°	7.05 g	»	»	»	»	1.00280,
41.6°	7.12 g	»	»	»	»	1.00284,
54.9°	7.75 g	»	»	»	»	1.00309.

In Uebereinstimmung mit diesen Ergebnissen trübt sich eine bei 40° gesättigte Lösung beim Erwärmen, eine gegen 59° gesättigte beim Erkalten und eine gegen 30° bereitete weder wenn sie erwärmt noch wenn sie abgekühlt wird. — Das Maximum der Löslichkeit von Chloroformhydrat (vgl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 188) liegt gegen 2°, das Minimum gegen 30°. Chloroform aus Chloral, vom Siedepunkt 60.9° bei 754 mm Druck zeigt, auf Wasser von 4° bezogen, folgende Dichten (D) resp. Volumen (V) bei

Temp.	D	V	Temp.	D	V
0°	1.5261	1.00000	20°	1.4888	1.02506
5°	1.5168	1.00613	25°	1.4793	1.03171
10°	1.5075	1.01234	30°	1.4698	1.03830
15°	1.4981	1.01869	35°	1.4603	1.04506

Gabriel.

Einwirkung des gasförmigen Phosphorwasserstoffs auf Goldtrichlorid in ätherischer, alkoholischer und wässriger Lösung von Alfred Cavazzi (*Gazz. chim.* XV, 40—44). Wasserfreies Goldtrichlorid in reinem Aether gelöst absorbirt gerade so viel PH_3, wie zur Bildung von AuP nach der Gleichung $AuCl_3 + PH_3 = AuP + 3HCl$ genügt. Das so erhaltene Goldphosphid hat ungefähr das Aussehen von gemahlenem Caffee, wird an der Luft feucht und zersetzt sich. Beim Kochen mit Wasser verliert das Gold seinen Phos-

phor vollständig und scheidet sich das reine Metall in Form kleiner, glänzender Blättchen ab unter gleichzeitiger Bildung von Phosphor-, Phosphoriger- und Unterphosphoriger-Säure. Beim Kochen von AuP mit KOH scheidet sich das Gold als schnupftabakähnliches Pulver ab. AuP entzündet sich mit rauchender Salpetersäure und beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure reagirt es in folgender Weise: $2AuP + 5H_2SO_4 = 2Au + 2H_3PO_4 + 2H_2O + 5SO_2$. Zwischen 100—110° entzündet es sich an der Luft. Wird das Goldtrichlorid anstatt in Aether in absolutem Alkohol gelöst, so bildet sich auch AuP, das sich aber alsbald wieder zersetzt. Bei Anwendung einer wässrigen Lösung verlaufen folgende Reactionen: $AuCl_3 + PH_3 = 3HCl + AuP$. $AuP + 3H_2O + AuCl_3 = 2Au + 3HCl + H_3PO_3$. $3H_3PO_3 + 3H_2O + AuCl_3 = 3H_3PO_4 + 2Au + 6HCl$. Donnstedt.

Die Oxyde des Stickstoffes von W. Ramsay und J. Tudor Cundall (*Journ. Chem. Soc.* 1885, 187—198). Lunge hat durch eine Reihe von Publicationen die Behauptung Witt's bestritten, dass das Product der Reaction zwischen Salpetersäure und arseniger Säure oder Stärke hauptsächlich Untersalpetersäure sei (*diese Berichte* XI, 1229, 1641; XII, 357 und 2188). Nach Moser (*Pogg. Ann.* (2) 2, 139) sollen die Dämpfe der Untersalpetersäure, welche zu einer rothen Flüssigkeit sich verdichten, dasselbe Absorptionsspectrum liefern, wie die der salpetrigen Säure, welche zu einer blauen oder grünen Flüssigkeit werden. Die Verfasser condensirten die aus Salpetersäure von 1.5 spec. Gewicht mittelst arseniger Säure entwickelten Dämpfe nach dem Trocknen über Phosphorsäureanhydrid zu Flüssigkeiten, welche 29.06—32.44 pCt. Stickstoff enthielten. (Die Analysen geschahen nach dem Principe, welches Lunge's Nitrometer zu Grunde liegt.) Aus den Analysen, sowie aus der Dichte der Dämpfe ergiebt sich als Resultat: 1) Die salpetrige Säure erfährt bei ihrem Uebergange in den gasförmigen Zustand eine vollkommene Dissociation in Stickoxyd und Untersalpetersäure; durch eine Kältemischung wird ein Theil der Untersalpetersäure als solche condensirt, während ein anderer mit dem Stickoxyde sich zu salpetriger Säure verdichtet. 2) Leitet man durch die rothe Flüssigkeit Stickoxydgas, so wird nur ein Theil der Untersalpetersäure zu salpetriger Säure, auch bei grossem Ueberschuss des Stickoxydes. 3) Wird Sauerstoff in die blaue Flüssigkeit geleitet, so erfolgt die Bildung von Untersalpetersäure nur sehr langsam. 4) Wenn arsenige Säure und Salpetersäure in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure auf einander reagiren, welche das bei der Reaction entstehende Wasser bindet, so entsteht keine salpetrige Säure, sondern nur Untersalpetersäure, so dass man berechtigt ist anzunehmen, die aus Salpetersäure und arseniger Säure entbundene salpetrige Säure verdanke ihre Entstehung der Zersetzung der zuerst ge-

bildeten Untersalpetersäure durch Wasser. (Lunge, *diese Berichte* XI, 1641, hat beobachtet, dass Salpetersäure von 1.30 spec. Gewicht mit Arsenik oder Stärke fast nur N_2O_3, die concentrirten Säuren dagegen N_2O_4 in steigendem Verhältniss entbinden. Der Ref.).

Schertel.

Ueber die Spaltung der Nitrososulfate von Pelouze in Hyponitrite und Sulfite von Edward Divers und Tamemasa Haga (*Journ. Chem. Soc.* 1885, 203—205). Die Entstehung der Nitrososulfate (Salze der »stickoxydschwefligen Säure« Gmelin Handbuch, 6. Aufl. I. Bd., 534) durch Einleiten von Stickoxyd in schweflig-saure Alkalien in der Kälte legte den Verfassern den Gedanken nahe, dass diese Salze wie in der Bildung, so auch in der Constitution den Thiosulfaten verwandt seien. Sie zeigen nun, dass, wie die Thiosulfate durch Natrium in Sulfit und Sulfid zerlegt werden, die Nitrososulfate durch mehrstündige Behandlung mit Natriumamalgam in concentrirter Kalilösung in Nitroxylnatrium und Natriumsulfit sich spalten lassen. Daneben entsteht etwas Hydroxylamin und wenig Ammoniak. Versetzt man die Lösung nach Beendigung der Reaction mit Silbernitrat, so erhält man aufeinanderfolgend Niederschläge von Silberoxydul, Silberoxyd, welches sich beim Schütteln wieder löst, Nitrosylsilber, hierauf wieder Silberoxyd, welches nun nicht mehr von der Flüssigkeit gelöst wird, und zuletzt Silbersulfid. — Eine von Sulfiten und Nitriten freie Lösung eines Nitrososulfates entfärbt eine angesäuerte Lösung von Permanganat nicht. Das Nitrososulfat und seine Zersetzung wird durch die Formel $(SO_3K) . (N_2O_2)K + 2Na = (SO_3K)Na + Na(N_2O_2)K$ dargestellt.

Schertel.

Die Constitution einiger nicht gesättigter Sauerstoffsalze und die Reaction des Phosphoroxychlorides mit Sulfiten und Nitriten von Eduard Divers (*Journ. Chem. Soc.* 1885, 205). Zur Entscheidung, ob den Sulfiten die Constitutionsformel $R.SO_2.O.R$ oder $SO.O_2R_2$ zukomme, kann die Entstehung von Thionylchlorid bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Sulfite nicht dienen, denn es muss hier als das Product einer secundären Reaction angesehen werden, da Carius gezeigt hat, dass Phosphorpentachlorid und äthylsulfonsaures Natrium zuerst das Chlorid der Aethylsulfonsäure geben, welches sodann in Chloräthyl und schweflige Säure zerfällt, die durch Fünffachchlorphosphor leicht in Thionylchlorid umgewandelt wird. Verfasser liess Phosphoroxychlorid auf die Sulfite von Blei, Calcium und Natrium wirken. Dieselben blieben theilweise unverändert, theils trat schweflige Säure auf und das Chlorid und das Phosphat der Basis blieb im Rückstande. Sonach kann die zweite der obigen Formeln nicht der wahre Ausdruck für die Constitution der Sulfite sein. Für die erstere Formel spricht auch die von Geuther be-

obachtete Umwandlung des sauren schwefligsauren Kalis bei 190° zu Sulfat und Thiosulfat. Verfasser bestätigte diese Umwandlung, indem er trockenes neutrales schwefligsaures Natron in einem Strome reiner schwefliger Säure kurze Zeit auf 190° erhitzte. Er beobachtete einen schwachen Anflug von Schwefel, die Lösung des Reactionsproductes war von Schwefel milchig getrübt und enthielt neben schwefelsaurem thioschwefelsaures Salz. Diese Reaction betrachtet der Verfasser nur dann als verständlich, wenn in den Sulfiten ein Theil des Metalles direct mit Schwefel in Verbindung steht. Nach Stockes haben die Haloidsalze die Fähigkeit, die Fluorescenz der Chininsalze aufzuheben; auch Sulfite oder Schwefeldioxyd zu einer Lösung von schwefelsaurem Chinin gebracht, zerstören sofort die Fluorescenz. Dasselbe vermögen die Nitrite, bezüglich welcher der Verfasser schon früher (*diese Berichte* XVI, 42) die Ansicht aufgestellt hat, dass dieselben das Metall an Stickstoff gebunden enthalten. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Silbernitrit entsteht kein Chlorid eines Stickstoffoxydes, sondern nur salpetrige Säure neben Chlorsilber und Silberphosphat. Der Verfasser sucht durch eingehende Discussion des bisher bekannten Verhaltens seine Ansichten über die Constitution der Sulfite und der übrigen Sauerstoffverbindungen des Schwefels, sowie der Nitrite zu unterstützen, doch eignet sich dieser Theil seiner Publication nicht zum Auszuge.

Schertel.

Ueber die Reaction des Siliciumwasserstoffes auf concentrirte Silberlösung von G. Buchner (*Chem. Ztg.* 9, 484). Anknüpfend an die Untersuchung von Poleck und Thümmel über das Verhalten von Schwefel-, Arsen-, Antimon- und Phosphorwasserstoff gegen concentrirte Silberlösung (*diese Berichte* XVI, 2435) hat Verfasser auf eine solche Lösung Siliciumwasserstoff einwirken lassen, welchen er aus siliciumhaltigem Aluminium (vergl. *diese Berichte* XVII, 65) und Salzsäure entwickelte. Die Wirkung dieses Gases auf ein mit Silbernitrat benetztes Stück Filtrirpapier giebt sich durch eine charakteristische Braunfärbung des Tropfens kund und zwar erscheint die Färbung zuerst an dessen Peripherie; mit Wasser befeuchtet wird der Fleck dunkler, gleichzeitig röthet er blaues Lacmuspapier. Verfasser ist der Ansicht, dass die Reaction in gleichem Sinne verläuft, wie bei den oben angeführten Wasserstoffverbindungen (vergl. Poleck und Thümmel l. c.), nämlich nach den Gleichungen:

1. $SiH_4 + 8\,AgNO_3 = (SiAg_4 . 4\,AgNO_3) + 4\,HNO_3$.
2. $(SiAg_4 . 4\,AgNO_3) + 4\,H_2O = 8\,Ag + Si(OH)_4 + 4\,HNO_3$.

Ausserdem glaubt Verfasser annehmen zu dürfen, dass, wie das siliciumhaltige Aluminium, so auch siliciumhaltiges Zink und Eisen auf Zusatz verdünnter Säuren siliciumwasserstoffhaltigen Wasserstoff ent-

wickeln und dass daher die durch das Gas bewirkte Schwarzfärbung des Silberpapiers nicht immer durch den Schwefel-, sondern auch durch den Siliciumgehalt bedingt ist. Ruhemann.

Die Wirkung von Licht auf Chlorsilber von Spencer B. Newbury (*Americ. Chem. Journ.* 6, 407). Chlorsilber, welches mehrere Tage unter Wasser dem Sonnenlichte ausgesetzt war, während ein Strom von Luft durch die Flasche strich, um freigewordenes Chlor wegzuführen, verlor etwa 1 pCt. an Gewicht. Das geschwärzte Chlorid wurde mit Lösungen von Thiosulfat oder Chlornatrium behandelt, stets blieb ein Rückstand von feinvertheiltem Silber, woraus der Verf. schliesst, dass keine Bildung von Subchlorid, sondern nur Reduction zu Silber durch das Sonnenlicht erfolge. Schertel.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Hydrate der seltenen Erden von P. T. Clève (*Bull. soc. chim.* 48, 53—58). Die aus den Lösungen der Salze durch Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak erhaltenen Peroxyde des Yttriums, Lanthans, Didyms und Samariums sind nach der Formel R_4O_9 zusammengesetzt, das des Erbiums nähert sich der Formel R_2O_5; Zirkon und Cer bilden die Peroxyde RO_3, während das Peroxyd des zu derselben Gruppe gehörenden Thors der Formel R_2O_7 entspricht. Ruhemann.

Untersuchungen über das Samarium von P. T. Clève (*Bull. soc. chim.* 48, 163—172). Die vorliegende Arbeit enthält die Beschreibung einer grossen Anzahl von Verbindungen des Samariums, von denen einige bereits in diesen Berichten XVI, 2493 erwähnt worden sind. Ruhemann.

Neue Untersuchungen über die Verbindungen des Didyms von P. T. Clève (*Bull. soc. chim.* 48, 359—366). Verfasser hat die Verbindungen des Didyms einem erneuten Studium unterworfen, weil er nach der Entdeckung des Samariums, welches das erstere Element immer zu begleiten scheint, gefunden hat, dass dem für rein gehaltenen Didymoxyd (*Bull. soc. chim.* 21, 246) eine beträchtliche Menge von dem Oxyde des Samariums beigemengt ist. Die Trennung beider bewerkstelligte er durch partielle Fällung der Nitrate mit verdünntem Ammoniak und prüfte das Didymoxyd auf seine Reinheit durch die Bestimmung des Atomgewichtes seines Metalls (142.3—142.4). An der Luft oder im Sauerstoffstrom erhitzt, wird das graue Oxyd Di_2O_3 unter Aufnahme von Sauerstoff fast schwarz. Die von verschiedenen Forschern ausgeführten Bestimmungen des aufgenommenen Sauerstoffs durch Glühen führten zu widersprechenden Resultaten. Der Versuch wurde mit reinem Didymoxyd wiederholt, die gefundenen Zahlen sprechen für die Formel DiO_2, welcher Ausdruck indess sehr zweifelhaft ist, da es scheint, dass der Verlust bei dem Glühen des

durch Erhitzen von Didymoxyd im Sauerstoffstrom erhaltenen Productes durch occludirten Sauerstoff bedingt ist. Auf nassem Wege entsteht (siehe vorstehendes Referat) ein Peroxyd von der Formel Di_4O_9 mit Hülfe von Wasserstoffsuperoxyd. Verfasser beschreibt ferner eine Reihe von Salzen des Didyms, die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sich von denjenigen des Samariums nicht oder nur in ihrem Krystallwassergehalt unterscheiden. Bei der Vergleichung der specifischen Gewichte und der Molekularvolumina der Verbindungen beider Metalle zeigt es sich, dass das specifische Gewicht der Salze des Samariums grösser ist, als das der Didymverbindungen, dass indessen das Molekularvolumen der ersteren kleiner ist, als dasjenige der Didymsalze; eine Ausnahme von dieser Regel machen die Selenate. Rubemann.

Indium - Galliumlegirungen von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 100, 701—703). Die folgenden, weissen Legirungen werden nicht merklich von Wasser, langsam von Salzsäure, lebhaft von Königswasser angegriffen; ihr Schmelzpunkt ist, da sie vor völligem Schmelzen teigig werden, schwer zu bestimmen. $In_2 + Ga$ (227 Th. In + 69.9 Th. Ga), lässt sich schneiden, erweicht bei 46°, ist flüssig bei 75—80°. In + Ga ist nahezu fest, beginnt bei 16°.5—16°.6 zu schmelzen und ist bei 60—80° völlig geschmolzen. $In + Ga_2$ verhält sich ähnlich wie die vorangehende Legirung. $In + Ga_4$ erweicht bei 16°.5—16°.6 und ist flüssig gegen 50°. Die 3 letztgenannten Legirungen erhärten und bläuen sich durch Berührung mit einem Stückchen Gallium. Gabriel.

Ueber die Oxyde des Kupfers von Joannis (*Compt. rend.* 100, 999—1001; vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 563). Das Schützenberger'sche Oxyd Cu_3O_2 ist keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch von $Cu_2O + CuO$. Verfasser findet nämlich, dass ein Gemisch von Cu_2O und CuO (im Molekularverhältniss 1 : 1) sowohl im geschmolzenen wie im ungeschmolzenen Zustand bei Behandlung mit einer salzsauren Lösung von Ammoniumjodid die gleiche Wärmemenge entwickelt (auf 111.1g berechnen sich nach den Resultaten 26.15 resp. 26.33 Cal; die Reaction verläuft nach den Gleichungen $Cu_2O + 2HJ = Cu_2J_2 + H_2O$; $2CuO + 4HJ = Cu_2J_2 + J_2 + 2H_2O$). Auch das vermeintliche Oxyd Cu_5O_3 (Favre und Maumené) ist ein Gemisch von CuO und Cu_2O, denn man soll, die Existenz von Cu_5O_3 vorausgesetzt, Cu_3O_2 als ein Gemisch von $Cu_5O_3 + CuO$ ($= 2Cu_3O_2$) auffassen: Cu_3O_2 ist aber nach obigem Gemisch von $Cu_2O + CuO$. Gabriel

Ueber einige Antimoniate des Wismuths von Alfred Cavazzi (*Gazz. chim.* XV, Ref. 37—40). Aus den in einer früheren Mittheilung (*diese Berichte* XVII, Ref. 603) beschriebenen Wismuthsalzen

der Citronensäure gelingt es dem Verfasser einige Antimoniate des Wismuths darzustellen. Das dem neutralen Wismuthnitrat entsprechende Salz wird nicht erhalten. Lässt man eine concentrirte Lösung von Kaliumantimoniat (6 g in 100 ccm Wasser) auf eine verdünnte Lösung des Ammonium-Wismuthdoppelsalzes der Citronensäure (2 g) einwirken, so erhält man $(BiO)SbO_3 + aq = BiSbO_4 + aq = \frac{1}{2}(Bi_2O_3) . Sb_2O_5 + aq$. Bei Anwendung grösserer Mengen des Citrates, 2 g Citrat auf 4 g Antimoniat, wird das basische Salz, $3 Bi_2O_3 . Sb_2O_5 + aq = 2 (Bi O)_3 Sb O_4 + aq$, erhalten. Auch eine Verbindung der wahrscheinlichen Zusammensetzung, $2Bi_2O_3 . Sb_2O_5 + aq$, welche zwischen $BiO . SbO_3$ und $3Bi_2O_3 . Sb_2O_5$ liegen würde, bildet sich, wenn man bei Darstellung des zweiten Salzes die Menge des Antimonsalzes entsprechend vermehrt. Dennstedt.

Notiz über das Löwe'sche Drittelbleinitrat und das Morawski'sche Pentaplumbotrinitrat von Alois Smolka (*Monatsh. f. Chem.* 6, 195—197). Morawski's Vermuthung, dass sein Pentaplumbotrinitrat $Pb_5N_3H_5O_{15}$ (*diese Berichte* XIII, 2430) mit Löwe's Drittelbleinitrat $6PbO . 2N_2O_5 + H_2O$ (*Journ. p. Chem.* 98, 388) identisch sei, hat sich nach des Verfassers Untersuchung nicht bestätigt. Gabriel.

Neues Verfahren zur Härtung des Gypses von Julhe (*Compt. rend.* 100, 797—799). 6 Theile sehr guter Gyps werden mit 1 Theil frisch gelöschtem und fein gesiebtem Schmeerkalk innig gemischt, die Mischung nach Art des gewöhnlichen Gypses angewandt, der fertiggestellte Gegenstand gut getrocknet und darnach wiederholt mit einer nahezu gesättigten Lösung von Eisensulfat oder Zinksulfat imprägnirt. Letzteres lässt den Gegenstand weiss, durch ersteres zeigt er anfangs grünliches dann rostfarbenes Aussehen und erlangt zwanzigfache Bruchfestigkeit mit gewöhnlichem Gyps verglichen. Der Gegenstand darf zunächst höchstens 2 Stunden in der Sulfatlösung verweilen, sonst wird er brüchig. Gabriel.

Löthen und Ausbessern von Platingefässen im Laboratorium von J. W. Pratt (*Chem. News* 51, 181). Beschädigte Platintiegel lassen sich löthen, indem man die schadhafte Stelle mit gepulvertem Goldchlorid bekleidet und allmählich erhitzt, zuletzt am Gasgebläse, bis das reducirte Gold geschmolzen ist und die Poren ausfüllt. Erhitzt man zu lange, so rinnt das Gold wieder aus den Poren heraus und verbreitet sich auf der Oberfläche des Platins. Mylius.

Organische Chemie.

Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf den Selenharnstoff in Gegenwart von Sauerstoff von A. Verneuil (*Bull. Soc. Chim.* **48**, 58—60). Löst man 5 g Selenharnstoff (vergl. *diese Berichte* XVII, 350) in dem 15fachen Gewichte kalten, mit einem Tropfen Salzsäure angesäuerten Wassers, fügt 10 ccm Salzsäure hinzu und filtrirt in ein offenes Gefäss, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und es scheiden sich braune Krystalle mit violettem Reflex ab, welche das salzsaure Salz eines unter dem Einfluss des Sauerstoffs der Luft nach der Gleichung:

$$3\,CSeN_2H_4 + 2\,HCl + O = C_3N_6H_{12}Se_3O\,.\,2\,HCl$$

entstandenen oxydirten Condensationsproductes darstellen. Die Abscheidung des Oxytriselenharnstoff genannten Körpers aus dem Chlorhydrat gelang nicht; durch Alkalien und alkalische Erden wird dasselbe zersetzt in Selen, Cyanamid und Selenharnstoff. Ebenso wie das salzsaure Salz verhält sich das analog entstehende Bromhydrat. Beide Salze zersetzen sich bei 100—150° und werden, wenn sie einige Stunden in der Flüssigkeit bleiben, in der sie sich gebildet, noch weiter oxydirt. Rohemann.

Darstellung des Cyans auf nassem Wege von G. Jaquemin (*Compt. rend.* **100**, 1005—1006). Durch eine bereits bekannte Reaction ($4\,KCy + 2\,CuSO_4 = Cu_2Cy_2 + 2\,K_2SO_4 + Cy_2$) bereitet Verfasser Cyangas, indem er zu einer Lösung von 2 Theilen Kupfersulfat in 4 Theilen Wasser, welche auf einem Wasserbad steht, nach und nach eine concentrirte Lösung von 1 Theil Cyankalium (rein) hinzufliessen lässt. (10 g KCy gaben 850 ccm Gas.) Mit käuflichem Cyankalium erhält man ein kohlensäurehaltiges Gas. Um aus dem verbleibenden Kupfercyanür ebenfalls Cyan zu entwickeln, wird es mit Eisenchloridlösung im geringen Ueberschuss oder mit Braunstein und Essigsäure gelinde erwärmt. Gabriel.

Heizkraft des Leuchtgases in verschiedenen Verdünnungen von A. Witz (*Compt. rend.* **100**, 440—441). Die Heizkraft des Leuchtgases beträgt, wenn es mit 6 Volumen Luft vermischt ist, ca. 5200 Cal.; vor dem Scrubber und Reiniger entnommen, giebt das nämliche Gas 5600 Cal. Mit 1.25 Volumen Sauerstoff verdünnt, zeigt das Gas einen um 5 pCt. höheren, mit 11 Volumen Sauerstoff vermischt einen um 4.6 pCt. niedrigeren, dagegen mit 10 Volumen Luft vermengt einen um 2.5 pCt. höheren Heizwerth, als nach Vermischung mit 6 Volumen Luft. Gabriel.

Ueber primäre Haloïdderivate des Aethyläthers von H. Henry (*Compt. rend.* **100**, 1007—1009). Jodäthyläther, $JCH_2.CH_2.OC_2H_5$ (Baumstark, Demole), wird durch Natriumäthylat mit oder ohne Zusatz von Alkohol und ebenso durch Natrium in der Hitze theils in Aethoxyläthylen, $CH_2:CH.OC_2H_5$ (Sdp. 35°), theils in Glycoldiäthyläther, $C_2H_4(OC_2H_5)_2$ (Sdp. 121—122°), verwandelt (bei 150° dagegen bildet sich mit Natriumäthylat nach Baumstark Acetal, wahrscheinlich durch Anlagerung von Alkohol an Aethoxyläthylen). Der Jodäther hat die Dichte 1.6924 bei 0°, wird durch Wasser weder verändert noch gelöst, giebt mit alkoholischem Kali wesentlich $CH_2:CH(OC_2H_5)$ und wird durch Silberpulver selbst beim Kochen nicht angegriffen. Durch überschüssiges Brom liefert er Bromäthyläther, $BrCH_2.CH_2.OC_2H_5$, eine farblose, stechend riechende, am Licht beständige Flüssigkeit, welche die Dichte 1.3704 bei 0° und den Siedepunkt 127—128° unter 755 mm Druck zeigt, im Verhalten gegen Wasser, alkoholisches Kali und Natriumäthylat der Jodverbindung analog ist, mit Cyankalium die Nitrile $C_2H_5O.CH_2.CH_2.CN$ (Siedep. 172°) und $C_2H_4(CN)_2$, und mit Antimonpentachlorid eine feste, durch Wasser wieder zerfallende Verbindung eingeht. Monochloräther, $ClCH_2.CH_2.OC_2H_5$, erhält man aus der Jodverbindung mit Chlor, Antimonpentachlorid oder wässriger Chlorjodlösung (JCl), ist gegen Wasser und Licht beständig, riecht schwächer als die Bromverbindung, kocht bei 107—108° und hat die Dichte 1.0572 bei 0°. — Die entsprechende (secundäre) Aethylidenverbindung, $CH_3.CHBr(OC_2H_5)$, wurde analog der Chlorverbindung (nach Wurtz und Frapolli) bereitet, ist eine farblose Flüssigkeit von der Dichte 1.0632 bei 0°, und dem Siedepunkte 105° und wird durch Wasser gelöst und schnell zersetzt (Unterschied von den primären Haloïdverbindungen).

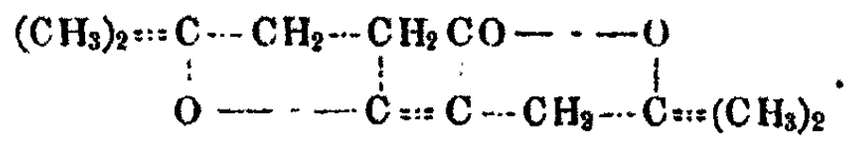
Gabriel.

Ueber die nitrirten Derivate des Aethylenhydrürs von A. Villier (*Bull. soc. chim.* **48**, 322—324). Der durch Reduction der Verbindung $C_2Br_2(NO_2)_4K_2O$ mittelst Schwefelwasserstoff entstehende Körper von der Formel $C_2K_2(NO_2)_4$ (vergl. *diese Berichte* XVII, 133, Ref.) stellt gelbgefärbte Krystalle dar, die sich nach wenigen Tagen unter Bildung einer amorphen Masse zersetzen. Am reichlichsten bildet sich hierbei Kaliumbicarbonat, ausserdem eine geringe Menge einer nicht näher untersuchten Substanz; eine analoge Zersetzung erleidet die Verbindung $4C_2K_2(NO_2)_4 + 3K_2SO_4$ (l. c.). Durch Chlor, Brom, Jod in Gegenwart von Alkali wird der Körper $C_2K_2(NO_2)_4$ in die weit beständigeren Verbindungen: $C_2Cl_2(NO_2)_4$, K_2O---$C_2Br_2(NO_2)_4K_2O$---, $C_2J_2(NO_2)_4K_2O$--- übergeführt. — Dem über das Bromproduct bereits Mitgetheilten (vergl. *diese Berichte* XV, 1339) ist noch hinzufügen, dass seine wässerige Lösung sich nach einiger Zeit unter Abscheidung eines Oeles (wahrscheinlich Tetranitroäthylen-

bromid) zersetzt, während sie in Gegenwart eines Alkalis beständig ist. Silbernitrat fällt aus der wässerigen Lösung die Verbindung $C_2Br_2(NO_2)_4$, Ag_2O, die im Lichte sich schwärzt, bei 100° detonirt, indess bei gewöhnlicher Temperatur selbst durch Schlag nicht explodirt. Der Körper $C_2Cl_2(NO_2)_4K_2O$ detonirt bei 147°, das entsprechende Jodproduct krystallisirt in gelben Flittern, die sich schnell verändern. — Durch starke Reductionsmittel wird das Tetranitroäthylenbromid vollständig zersetzt (vergl. *diese Berichte* XVI, 2497); durch Einwirkung von Schwefelammonium entsteht unter gewissen, nicht näher ermittelten Bedingungen eine kleine Quantität eines nicht weiter untersuchten, Kalium und Schwefel enthaltenden, basischen Productes, das ein schönes Platindoppelsalz bildet. In Folge der äusserst geringen Ausbeute verzichtet Verfasser auf das weitere Studium dieses Körpers, er glaubt indess, dass dasselbe zur Entscheidung der Frage beitragen wird, ob die angeführten Verbindungen zur Aethylreihe gehören oder ob sie nach der Ansicht von Losanitsch (*diese Berichte* XVI, 51) als Methanderivate aufzufassen sind. Rubemann.

Umwandlung von Lactonsäuren in Lactone und Einwirkung von Natriumäthylat auf Isocaprolacton von Hugo Erdmann (*Ann.* **228**, 176—198). Wie Phenylisocrotonsäure und andere ungesättigte Säuren (vergl. H. Erdmann, Fittig, *diese Berichte* XVIII, Ref. 228), so lassen sich auch nach des Verfassers Versuchen einige Lactonsäuren durch verdünnte Schwefelsäure in Lactone überführen; so namentlich Phenylparaconsäure (10 g) bei 6stündigem Kochen mit 50 ccm Schwefelsäure und 100 ccm Wasser theilweise in Phenylbutyrolacton (neben einer wechselnden Menge der bei 179° schmelzenden, isomeren Verbindung) (l. c.), gemäss der Gleichung $C_{11}H_{10}O_4 = C_{10}H_{10}O_2 + CO_2$. Terebinsäure (10 g) geht durch Kochen mit (80 g) verdünnter Schwefelsäure (2 Theile Säure : 1 Theil Wasser) nach 10—12 Stunden zum Theil in Isocaprolacton über gemäss der Gleichung $C_7H_{10}O_4 = CO_2 + C_6H_{10}O_2$. Aus Camphansäure liess sich in analoger Weise Campholacton nicht erhalten. — In der Erwartung, durch Isocaprolacton und Natriumäthylat nach der Gleichung: $C_6H_{10}O_2 + C_2H_5ONa = C_6H_9O_2Na + C_2H_5.OH$ zu Brenzterebinsäure zu gelangen, erhitzte Verfasser eine Lösung von 2 g Natrium in 22 g absolutem Alkohol mit 10 g Isocaprolacton 10—12 Stunden am Rückflusskühler; das Reactionsproduct wurde verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether extrahirt und der Auszug mit Soda geschüttelt: aus der alkalischen Lösung liess sich durch Zusatz von Säure und Destillation mit Wasserdampf ein bei 202—203° siedendes Oel, Pseudobrenzterebinsäure, gewinnen, welches scharf riecht und sauer, etwas brennend schmeckt, ein in grossen, sternförmig vereinigten Krystallen auftretendes Calciumsalz, $(C_6H_9O_2)_2Ca + H_2O$,

(während das brenzterebinsaure Salz $3H_2O$ enthält und ausserdem schwerer wasserlöslich ist) und ein Silbersalz, $C_6H_9O_2Ag$, bildet; die ätherische Lösung hinterlässt, verdunstet, eine Krystallmasse, welche mit Wasser gewaschen und aus Aceton umkrystallisirt diamantglänzende, bei 106° schmelzende Krystalle von Isocaprolactoïd, $C_{12}H_{18}O_3$ ($= 2C_6H_{10}O_2 - H_2O$), ergiebt. Die Krystalle schmecken bitter (in Lösung campherartig), lösen sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, scheiden sich aber nur langsam wieder aus, sind monoklin ($a:b:c = 1.0704:1:0.9735$; $\beta = 86^0 23.2'$; Combination: ∞P, oP, $P\infty$, $-{}^{11}/_{10}P\infty$), lösen sich in warmer Schwefelsäure mit gelber, dann rother, später braunrother Farbe, entfärben nicht Bromlösung (in Schwefelkohlenstoff), sind mit Wasser etwas flüchtig, geben mit kochendem Barytwasser ein leicht lösliches, in langen Nadeln krystallisirendes Bariumsalz, aus welchem sich ein schwerlösliches Silbersalz, $C_{12}H_{19}O_4Ag$, bereiten lässt. Die aus dem Baryumsalz bei 0° durch Salzsäure abgeschiedene Oxysäure, $C_{12}H_{20}O_4 + {}^1/_2H_2O$, bildet ein Krystallpulver, schmilzt lufttrocken bei 79° und nach Abgabe von Wasser (100°) bei 108—109° und geht durch Kochen ihrer wässrigen oder schwach angesäuerten Lösung nicht quantitativ in Isocaprolactoïd zurück, sondern ein Theil verwandelt sich in einen flüchtigen, erfrischend (nach Pfefferminzöl) riechenden Körper. Für das Isocaprolactoïd wird folgende Formel aufgestellt:



Gabriel.

Vergleichende Untersuchungen über das chemische Verhalten aromatischer und fetter Diamine von Eugen Lellmann und Emil Würthner (*Ann.* 228, 199—249). Im Anschluss an frühere Arbeiten (*diese Berichte* XVI, 2766) untersuchen die Verfasser I. das Verhalten der Diadditionsproducte aromatischer Diamine mit Senfölen; man erhält diese Verbindungen durch Erwärmen von 1 Molekül Diamin mit 2 Molekülen des betreffenden Senföls in alkoholischer Lösung. Diphenyl-*o*-phenylendithioharnstoff, $(C_6H_5NHCSNH)_2C_6H_4$, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen und sintert bei 151° unter Sublimatbildung. Diallyl-*o*-phenylendithioharnstoff stellt feine Nadeln dar, welche unscharf bei 158.5° schmelzen und darnach sofort wieder erstarren. Diphenyl-*m*-phenylendithioharnstoff bildet warzenförmige, bei 160—161° schmelzende Krystallcomplexe. Diallyl-*o*-*p*-toluylendithioharnstoff tritt in körnigen, bei 150.5° schmelzenden Krystallen auf. Diphenyl-*p*-toluylendithioharnstoff bildet Blättchen vom Schmelzpunkt 181—190°, Diallyldi-*p*-toluylendithioharnstoff Blättchen oder Prismen vom Schmelzpunkt 175.5°. Das Verhalten der vorstehend

beschriebenen Körper beim Erhitzen lässt sich dahin resumiren: *o*-Diaminderivate des Allylsenföls zerfallen nach der Gleichung: $C_xH_y(NHCSNHR)_2 = C_xH_y(NH)_2CS + CS(NHR)_2$; die *p*-Verbindungen werden complicirt zersetzt, die Metaderivate schmelzen unzersetzt. II. Monoadditionsproducte der Phenylendiamine mit Phenylsenföl. Sie werden vortheilhaft in Benzollösung mit überschüssigem Diamin bereitet. Mono-*o*-amidodiphenylthioharnstoff, $C_6H_5.NH.CS.C_6H_4.NH_2$, bildet farblose, bei 141° partiell schmelzende Prismen, die Metaverbindung schmilzt bei 148°, die Paraverbindung sintert bei 164°. Resumé: beim Erhitzen zerfällt die *o*- und *p*-Verbindung in Anilin und *o*- resp. *p*-Phenylenthioharnstoff, $C_6H_4(NH)_2CS$, die *m*-Verbindung schmilzt ohne solche Zersetzung. III. Monoadditionsproducte der Phenylendiamine mit Phenylcyanat (in Benzollösung). Mono-*o*-, resp. Mono-*m*-, resp. Mono-*p*-amidodiphenylharnstoff, $C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.NH_2$, krystallisiren in Nadeln; ersterer zerfällt bei 183° ohne zu schmelzen, der zweite schmilzt bei 187°, an letzterem kann man bei 310° das Auftreten eines Destillats wahrnehmen. Alle drei Körper zerfallen beim Erhitzen in Anilin und *o*-, resp. *m*-, resp. *p*-Phenylenharnstoff, $C_6H_4(NH)_2CO$. IV. Ueber die Darstellung der Diamine des Aethylens, Trimethylens und Tetramethylens sowie über das Verhalten einiger Abkömmlinge desselben. Trimethylendiamin wurde durch 10stündige Digestion von 1 Molekül Trimethylenbromid mit 20 Molekülen alkoholischem Ammoniak bei 100° bereitet; das Reactionsproduct wurde zur Trockniss gebracht, der Rückstand mit der für die Formel $C_3H_6(NH_3Br)_2$ berechneten Kalimenge verrieben, dann mit Natronkalk versetzt, destillirt, aus dem Destillat die Fraction 105—135° isolirt, welche den Analysen zufolge eine 30 procentige Trimethylendiaminlösung darstellt (vergl. auch E. Fischer und Koch, *diese Berichte* XVII, 1799). Tetramethylendiamin vermochten Verfasser bei der Reduction des Aethylencyanids nicht zu fassen. Aethylendiaminrhodanat zerfällt nach Hofmann (*diese Berichte* V, 242) beim Erhitzen in Rhodanammonium und Aethylenthioharnstoff; Trimethylendiaminrhodanat, $C_3H_6(NH_3SCN)_2$, zerlegt sich in dieser Weise erst bei höherer Temperatur aber nur partiell; letzteres Rhodanat (aus der freien Säure bereitet) ist ein weisses, in Wasser und Alkohol leicht lösliches, bei 102° schmelzendes Pulver, bei 140° liefert es Trimethylenthioharnstoff, $C_3H_6(NH)_2CS$, welcher mittelst Quecksilberchlorid abgeschieden, mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, darnach in Chloroform gelöst und mit Ligroïn in weissen, bei 198° schmelzenden Nädelchen gefällt wurde; daneben tritt Rhodanammonium auf. Diallyläthylendithioharnstoff, $C_2H_4.(NHCSNHC_3H_5)_2$, ist ein mit Alkohol und Chloroform mischbares, dickes Oel. Diphenyläthylendithioharnstoff bildet weisse, bei

193° schmelzende Schuppen: unter seinen Zersetzungsproducten durch Hitze wurde mit Sicherheit nur Diphenylthioharnstoff erkannt. Diphenyltrimethylendithioharnstoff, $C_3H_6(NHCSNHC_6H_5)_2$, tritt in Warzen resp. Blättchen auf, welche bei 73° sintern und bei 115° ohne Zersetzung schmelzen. Gabriel.

Ueber ein neues Nitrotoluidin, $C_6H_3.CH_3(1)NH_2(2)NO_2(3)$, von Eugen Lellmann und Emil Würthner (*Ann.* **228**, 239—243). In ein Gemisch von 150 g rauchender Salpetersäure und 50 g Eisessig werden unter Eiskühlung allmählich 40 g fein zerriebenes *o*-Acettoluid eingetragen, die Lösung einige Stunden auf Zimmertemperatur erhalten, der Nitrokörper durch Wasser abgeschieden, in Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge wässerigen Kalis gekocht und die Flüssigkeit mit $^1/_3$ Volumen heissen Wassers versetzt; es scheiden sich beim Erkalten gelbe Nadeln von *m*-Nitro-*o*-toluidin (Schmelzpunkt 129.5°) ab neben Krystallkörnern, welche durch Aussieben isolirt und aus Alkohol in gelben, bei 158° schmelzenden Blättchen erhalten werden, sich leicht in Alkoholäther und Benzol, schwer in Aether lösen und ein Nitracettoluid darstellen; durch concentrirte, kochende Salzsäure wird es in das neue Nitrotoluidin, ($CH_3.NH_2:NO_2 = 1:2:3$), verwandelt, welches aus Alkohol in orangegelben Prismenbündeln anschiesst, schwer von Wasser, leicht von den üblichen Lösungsmitteln aufgenommen wird und bei 97° schmilzt; durch Elimination der Amidogruppe mittelst Salpetrigester u. s. w. geht es in *m*-Nitrotoluol über; hiernach ist es das vierte noch fehlende Nitro-*α*-toluidin von obiger Constitution. Gabriel.

Ueber ein neues Toluylendiamin, $C_6H_3.CH_3(1).NH_2(2)NH_2(3)$, von Eugen Lellmann (*Ann.* **228**, 243—247). Das im vorangehenden Referat erwähnte neue Nitrotoluidin geht durch Zinn und Salzsäure in ein neues Toluylendiamin, ($CH_3:NH_2:NH_2 = 1:2:3$) über, welches aus seinem in Blättern krystallisirenden Chlorhydrat durch Destillation mit Soda abgeschieden, bei 255° übergeht, bei 61—62° schmilzt und acetamidähnlich riecht. Wird die wässerige Lösung des Chlorhydrates mit Rhodanammonium bei 100° digerirt, verdunstet und der Rückstand auf 120° erhitzt, so resultiren compacte Kryställchen von Toluylenthioharnstoff, $C_7H_6(NH)_2CS$, welcher noch nicht bei 326° schmilzt, schwer in Alkohol, nicht in Wasser und leicht in warmer Natronlauge löslich ist. Diallyltoluylendithioharnstoff, $C_7H_6(NH.CSNHC_3H_5)_2$, seidenglänzende, bei 122° schmelzende Nädelchen, zerfallen durch Schmelzen in Diallylthioharnstoff und den oben beschriebenen Toluylenthioharnstoff. Gabriel.

Allgemeine Methode zur Bestimmung der Constitution aromatischer Diamine von Eugen Lellmann (*Ann.* **228**, 248—250). I. Die Dirhodanate von *o*-Diaminen gehen beim Erhitzen in Verbindun-

gen der Formel $(C_xH_y)''(NH)_2CS$ über, welche durch heisse, alkalische Bleilösung nicht entschwefelt werden, während die aus *m*- und *p*-Verbindungen resultirenden Körper $(C_xH_y)''(NHCSNH_2)_2$ eine solche Lösung sofort schwärzen. II. Man verbinde das betreffende Diamin mit 2 Molekülen Allylsenföl und schmelze das Product. a) Tritt nach dem Schmelzen sofort Erstarrung des grösseren Theils oder Abscheidung von Flüssigkeit ein und giebt das von der Flüssigkeit befreite feste Product mit alkalischer Bleilösung keine Schwärzung, so liegt ein *o*-Diamin vor, denn für *o*-Diaminderivate gilt die Gleichung: $(C_xH_y)''(NHCSNHC_3H_5)_2 = C_xH_y(NH)_2CS + CS(NHC_3H_5)_2$. b) Schmelzung ohne Zersetzung deutet auf *m*-Diamin. c) Tritt Schmelzung unter Zersetzung ein, so liegt ein *p*-Diamin vor. (Vergl. die vorangehenden Arbeiten von Lellmann und Würthner.) Gabriel.

Die Constitution der 3 Dinitro-*p*-xylole von Eugen Lellmann (*Ann.* **228**, 250—253). 25 g reines *p*-Xylol werden langsam in 150 rauchende Salpetersäure (D = 1.51) eingetragen: nach einigen Tagen scheiden sich Krystalle aus, aus welchen mit Alkohol und Aether und mechanische Trennung *γ*-Dinitro-*p*-xylol vom Schmelzpunkt 147—148° in gelben Nadeln isolirt wurde, welche sich in Alkohol und Aether schwer in der Kälte, leichter in der Wärme lösen. (Ausbeute 2 pCt. des Xylols.) Sowohl das vorliegende wie die beiden anderen (bei 93° resp. 124° schmelzenden) Dinitro-*p*-xylole wurden reducirt und nach der im vorangehenden Referat angegebenen Methode untersucht. Es ergab sich für die bei 93° resp. 124° resp. 146—148° schmelzende Substanzen die Ortho-, resp. Meta-, resp. Parastellung der Nitrogruppen. Gabriel.

Zur Kenntniss der Derivate des Triphenylcarbinbromürs von Alfred Kölliker (*Ann.* **228**, 254—256). Das beim Bromiren von Triphenylmethan entstehende, bei 217—218° schmelzende Product, welches ein Gemisch von Tri- und Dibromtriphenylmethan zu sein schien (Allen und Kölliker, *diese Berichte* XVIII, Ref. 154), ist Dibromanthracen, da es durch Oxydation in Anthrachinon und durch Zinkstaub-Destillation in Anthracen übergeht. — Das bei Destillation von zweifach-triphenylcarbinsubstituirtem Acetessigäther entstehende, bei 93—95° schmelzende Triphenylmethan krystallisirt nach Hintze's Messungen aus Benzol in den üblichen, dagegen aus Alkohol in eigenthümlichen, seither noch nicht beobachteten Formen. Gabriel.

Ueber die Amide der Oxal-Adipinsäure-Gruppe von L. Henry (*Compt. rend.* **100**, 943—946). Verfasser hat die nachstehenden Amide untersucht resp. dargestellt; sie werden bequemer aus den Methyl- als aus den Aethyläthern und Ammoniak bereitet.

	Krystallart	Wasserlöslich in			Schmelpunkt	Diff.
Oxalsäure	mikrokr.	2700 Th.	bei	7.3°	unschmelzbar	
Malonsäure . . .	makrokr.	12 »	»	8°	168—170°	+ 72
Bernsteinsäure . .	mikrokr.	160 »	»	9.1°	242/3°	— 68
Pyroweinsäure (norm)	makrokr.	14 »	»	10.4°	175°	+ 45
Adipinsäure (norm)	mikrokr.	227 »	»	12.2°	220°	

Auch bei den aus den nämlichen Säuren und Methylamin erhältlichen, entsprechenden symmetrischen Dimethylamiden, welche in Blättern, Nadeln oder Platten krystallisiren und viel leichter löslich sind, als die entsprechenden Amide (z. B. löst sich Dimethyloxamid in 41 Theilen bei 9.4°), zeigt sich Zusammenhang zwischen den Gliedern mit einer graden Anzahl Kohlenstoffatomen einerseits und denjenigen mit einer ungraden Zahl andrerseits; so schmilzt das Derivat

aus Oxalsäure	bei 209—210°	aus Malonsäure	bei 123—125°
» Bernsteinsäure	» 175°	» Pyroweinsäure	» 113—115°
» Adipinsäure	» 151—153°		—

(vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 59). Gabriel.

Ueber Camphoronsäure von F. Kachler und F. V. Spitzer (*Monatsh. f. Chem.* 6, 173—194). Durch anderweitige Publicationen (vergl. Bredt, *diese Berichte* XVIII, Ref. 70) veranlasst, theilen Verfasser die von ihnen erlangten Resultate mit. Die Camphoronsäure hat nach Umkrystallisiren aus Wasser und Trocknen über Schwefelsäure die Formel $C_9H_{14}O_6$, ist in Wasser, besonders in warmem, in Alkohol und Aether leicht, in absolutem Aether schwer löslich, schmilzt beim langsamen Erhitzen unscharf bei 135—140°, weil sie Wasser abspaltet; in erhitzte (140°) Schwefelsäure eingetaucht, kommt sie erst bei etwa 158° zum Schmelzen und geht durch längeres Erwärmen auf 100—120° fast völlig in die bei 135—136° schmelzende Verbindung $C_9H_{12}O_5$ über. Das einbasische Ammonsalz, $C_9H_{13}(NH_4)O_6$ fällt als weisses Pulver beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure, schmilzt bei 127—128° und geht im Vacuum über Schwefelsäure in das Ammonsalz der Anhydrocamphoronsäure, $C_9H_{11}(NH_4)O_5$, über. Das Zweibasische Ammonsalz, $C_9H_{12}(NH_4)_2O_6$, bildet wawellitartige, bei 148° schmelzende Krystalle; es entsteht durch Neutralisiren der Säure mit Ammoniak. Das Kaliumsalz, $C_9H_{12}K_2O_6 + H_2O$, ist eine glasig-rissige Masse; das Bariumsalz, $C_9H_{12}BaO_6 + H_2O$, durch Digestion der Säure mit Bariumcarbonat erhältlich, zerfällt beim Kochen seiner wässrigen Lösung in unlösliches, dreibasisches und lösliches einbasisches Salz. Das Zinksalz, $C_9H_{12}ZnO_6$, schiesst in Nadelsternen an, das Cadmiumsalz, $C_9H_{12}CdO_6 + 6H_2O$, bildet feine, zu Drüsen vereinte Nadeln und giebt selbst bei 140° nur $4H_2O$

ab. Der zweibasische Aethyläther, $C_9H_{12}(C_2H_5)_2O_6$, (aus dem zweibasischen Kaliumsalz) zerfällt durch längere Digestion bei 200—220° in Alkohol und $C_9H_{11}(C_2H_5)O_5$. Das dreibasische Calciumsalz, $C_9H_{11}ca_3O_6 + 5$ bis $6H_2O$, scheidet sich aus der siedenden, mit Calciumcarbonat bereiteten Lösung beim Erkalten als krystallinischer Niederschlag ab, und aus der Mutterlauge schiessen beim Eindampfen im Vacuum über Schwefelsäure mikroskopische Nadeln von der Zusammensetzung $C_9H_{11}ca_3O_6 + 3H_2O$ an. Das Bariumsalz, $C_9H_{11}ba_3O_6$, ist ein sandiges, in reinem Wasser kaum, bei Gegenwart von Ammonsalzen (besonders Salmiak) jedoch ziemlich lösliches Pulver. Das Kupfersalz, $C_9H_{11}Cu_3O_6 + H_2O$, aus der Säure und Kupferacetat, ist anfangs blaugrün und schleimig, nach längerem Erhitzen lichtgrün und pulverig; durch Eindunsten des Filtrates erhält man ein dunkleres, wasserfreies Salz. Das Bleisalz, $C_9H_{11}pb_3O_6 + 2H_2O$, wird durch neutrales Bleiacetat als weisser Niederschlag erhalten. Der Triäthyläther siedet bei 301°. — Anhydrocamphoronsäure, $C_9H_{12}O_5$, wird durch Destillation der vorangehend beschriebenen Säure bereitet und mit Aether, worin sie leicht löslich, von letzterer völlig befreit. Ihre farblosen Krystalle trüben sich an der Luft anscheinend durch Wasseraufnahme, sind nur schwer in Petroleumäther löslich, schmelzen bei 135—136°, sind rhombisch ($a:b:c = 0.9634:1:0.8170$; Formen 010, 011, 101, 110, 111). In ätherischer Lösung wird sie von Natrium nicht verändert, von Ammoniak in das bereits oben erwähnte Salz, $C_9H_{11}(NH_4)O_5$, verwandelt; letzteres geht durch längeres Erhitzen in eine wasserlösliche, in Nadeln krystallisirende, bei 214—220° schmelzende Substanz (Hjelt's Amidosäure, $C_9H_{15}NO_5$ (?); *diese Berichte* XIII, 796) über. Chloracetyl verwandelt in der Wärme Camphoron- sowie Anhydrocamphoronsäure unter Wasserabspaltung in eine Verbindung, $C_{18}H_{22}O_9$, welche farblose, bei 172—174° (175—176°) schmelzende Kryställchen darstellt, in kaltem Aether, Alkohol, Petroleumäther beinahe unlöslich ist und in Alkali gelöst die Reactionen der Camphoronsäure zeigt. Phosphorchlorid führt Camphoron- und Anhydrocamphoronsäure in das Chlorid der Anhydrocamphoronsäure, $C_9H_{11}O_4Cl$, über; selbiges tritt in fast farblosen, bei 130—131° schmelzenden Nadeln auf, löst sich nur wenig in kaltem, leichter in warmem Aether und in Alkohol, schwer in kochendem Wasser, und geht durch letzteres allmählich in Camphoronsäure zurück. — Die Auffassung der Camphoronsäure als dreibasische Säure scheint, da sie mit Carbonaten in der Kälte blos zweibasische Salze bildet, noch nicht ausser Frage. Gabriel.

Ueber die Nitrile der normalen Brenzwein- und Bernsteinsäure von L. Henry (*Compt. rend.* 100, 742—745; vergl. *diese Berichte* XVIII, 520). Das Nitril der normalen Brenzweinsäure,

$(CH_2)_3(CN)_2$, entsteht (zu über 80 pCt. der theoretischen Ausbeute), wenn man reines Cyankalium, Trimethylenjodid und etwa 4 Volumen Alkohol von 85 pCt. 7—8 Stunden am Rückflusskühler kocht; es siedet bei 274°, hat die Dichte 0.9961 bei 11°, wird aus seiner wässrigen Lösung durch Kali, nicht durch Chlorcalcium abgeschieden, löst sich besser in Alkohol und Chloroform, nicht in Aether und Schwefelkohlenstoff, löst sich leicht in rauchender Salzsäure und geht in dieser Lösung bald unter heftiger Reaction in Brenzweinsäure über. Das Nitril der normalen Bernsteinsäure, $(CH_2)_2(CN)_2$, entsteht zu 82 pCt. der theoretischen Ausbeute analog der vorigen Verbindung; das vom Chlorkalium abfiltrirte und durch Erhitzen bis schliesslich auf 140° von Alkohol befreite Reactionsproduct wird durch Lösen in Chloroform gereinigt, schmilzt bei 51—52°, siedet bei 265—267° und ist nicht amorph (Tscherniak und Norton), sondern bildet eine eisähnliche, aus feinen Dendriten bestehende Masse. Gabriel.

Ueber Jodaceton von P. de Clermont und P. Chautard (*Compt. rend.* **100**, 745—747). In einen 3 L-Kolben bringt man 200 g reines Aceton und ein Gemisch von 100 g Jod mit 40 g Jodsäure, lässt 8 Tage stehen, erhitzt darnach 2—3 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, schüttelt mit ca. ½ L Wasser zur Entfernung des Acetons und der Jodsäure, trennt das zu Boden gesunkene Jodaceton, C_3H_5JO, trocknet es mit Chlorcalcium und dann vor Licht geschützt im Vacuum 12—24 Stunden; darnach beginnt die Zersetzung. Die Substanz ist nicht brennbar, hat die Dichte 2.17 bei 15°, bräunt sich am Licht, zerfällt bei der Destillation selbst im Vacuum, riecht erstickend, greift die Schleimhäute, besonders die Augen an, löst sich in den üblichen Lösungsmitteln, beträchtlich auch in Wasser nach längerem Schütteln. Von starker Kali- und Natronlauge wird sie unter Erwärmung und Bräunung gelöst, durch Schwefel-, Salpeter-, Salz- und Bromwasserstoffsäure in symmetrisches Dijodaceton (Schmp. 61.5°), durch alkoholisches Kaliumacetat in den Aether $C_3H_5O(C_2H_3O_2)$, (Schmp. ca. 175°), und durch Chlorsilber nach längerem Kochen in Chloraceton (Schmp. 119°) verwandelt. Gabriel.

Ueber Mannit-Bleinitrat von Alois Smolka (*Monatsh. f. Chem.* **6**, 198—203). In analoger Weise, wie Morawski Plumbonitratoglycerid (*diese Berichte* XIII, 2429) darstellte, hat Verf. Mannit-Bleinitrat $C_6H_8O_6 . Pb_4(NO_3)_2 + 2H_2O$ bereitet, indem er zu einer 80° warmen Lösung von mindestens 1 Molekül Mannit auf je 2 Moleküle Bleinitrat soviel Ammoniak hinzufügte, als zur Bindung von ¾ der im Bleinitrat vorhandenen Salpetersäure ausreichte. Der beim Umrühren schliesslich nicht mehr verschwindende Niederschlag wurde nach 24 Stunden abfiltrirt und für die Analyse bei 125—130°

entwässert. Die Substanz ist ein weisses krystallinisches Pulver; die wasserfreie Verbindung löst sich bei 14.5° in 90.63 Theilen Wasser; diese Lösung wird durch Alkohol gefällt. Die Verbindung bräunt sich bei langsamem, explodirt bei schnellem Erhitzen (aber nicht durch Schlag) und wird durch (mindestens 4 tägiges) Kochen mit Wasser in Mannit und wahrscheinlich viertelbasisches Bleinitrat zerlegt. In Wasser suspendirt wird sie von Kohlensäure in Mannit, Bleinitrat und -carbonat, dagegen durch Ammoniak nicht zerlegt. Gabriel.

Ueber das Tetramethylpiperidin unter den Reductionsproducten des Dehydrotriacetonamins von F. Canzoneri und G. Spica (*Gazz. chim.* XV, 1—4). In der Hoffnung, aus dem Dehydrotriacetonamin (*diese Berichte* XVIII, Ref. 51) entweder das Triacetonin Fischer's (*diese Berichte* XVI, 649, 1604) oder Tetramethylpiperidin zu erhalten, haben die Verfasser diese Verbindung verschiedenen Oxydationsmitteln unterworfen, ohne jedoch den erwarteten Zweck vollkommen zu erreichen. — Selbst bei lang andauernder Einwirkung von Zink und Salzsäure ist die Reduction unvollständig; es treten Methylgruppen aus dem Kern aus und man erhält ein Gemisch von methylirtem Piperidin und Piperidin. — Nach der Einwirkung von Jodwasserstoff in geschlossenen Röhren, herrscht eine von 150—160° siedende Portion vor, deren Platinsalz auf Tetramethylpiperidin hinweist. — Bei der Einwirkung von Natriumamalgam (2pCt.) oder von Natrium und absolutem Alkohol ist die Reduction vollständig; es bildet sich eine Base vom Siedep. 152°, welche nicht mit dem Acetonin Fischer's identisch ist, aber nach der Analyse Tetramethylpiperidin oder Trimethylpiperidin sein könnte. Man kann annehmen, dass sich Tetramethylpiperidin bei der Reduction bildet und dass sich dieses bei der Destillation theilweise in Trimethylpiperidin, vielleicht auch in Dimethylpiperidin umwandelt. Dennstedt.

Vergleichende Wirkung des Trimethyläthylammoniumoxydhydrats und des Trimethylvinylammoniumhydrats von V. Cervello (*Gazz. chim.* XV, 4—5). Nach dem Verfasser besteht das Neurin des Handels aus den oben angeführten Substanzen; er hat sie deshalb einer vergleichenden Untersuchung ihrer physiologischen Wirkungen unterworfen und gefunden, dass dieselben mit denjenigen des Neurins des Handels vollständig identisch sind und nur die zweite Substanz in ihrer Wirkung eine grössere Energie besitzt. Dennstedt.

Ueber das Caffeïn von Ernst Schmidt und Emil Schilling. Zweite Mittheilung: **Caffeïnmethylhydroxyd und dessen Spaltungsproducte** (*Ann.* 228, 141—176; vergl. *diese Berichte* XVI, 2682). Caffeïnmethyljodid, $C_8H_{10}N_4O_2 . CH_3J + H_2O$, wird durch 6 stündige Digestion der beiden Componenten bei 130° bereitet und zerfällt in

dieselben gegen 190°. Analog zerlegt sich das Chlormethylat. Aus der alkoholischen Lösung des Jodmethylates erhält man durch Digestion mit Silberoxyd das Caffeïnmethylhydroxyd $C_8H_{10}N_4O_2 . CH_3 . OH + H_2O$, als sehr leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, fast gar nicht in Aether und Petroleumäther lösliche Nadeln, welche bei 90 bis 91°, entwässert bei 137—138° schmelzen und so gut wie ungiftig sind. Verfasser prüften das Verhalten des Hydroxydes gegen folgende Agentien: 1) Rauchende Salzsäure. Ein Theil der Base zerfällt in Methylamin, Ameisensäure und Dimethyldialursäure; letztere geht theilweise durch Oxydation in Amalinsäure (Maly und Andreasch, *diese Berichte* XV, 1083) über. Ein beträchtlicher Theil der Base wird in Caffeïnmethylchlorid verwandelt. Ein geringerer Theil giebt zu secundären Reactionen Veranlassung, besonders beim Erhitzen mit Salzsäure (Bildung von cholestrophanähnlichen, bei 132° schmelzenden, anscheinend rhombischen Tafeln). 2) Schwefelsäure wirkt analog der Salzsäure. 3) Wasser bewirkt erst bei 200° (ebenso bei 260°) und Barythydratlösung bei Siedehitze den Zerfall in Kohlensäure, Methylamin, Sarkosin und Ameisensäure. 4) Durch Kaliumbichromat (214 g) und Schwefelsäure (28 g) wird die Base (15 g in 250 g Wasser) durch 2—3 stündiges Kochen in Cholestrophan, Kohlensäure, Ameisensäure und Methylamin und 5) von 4—5 Theilen Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) in Cholestrophan, Methylamin und Kohlensäure verwandelt. 6) 20—25 Theile Salzsäure (spec. Gewicht 1.06) und Kaliumchlorat (1.925 Theile) oxydiren 5 Theile Base zu Dimethylalloxan, Methylamin, Allocaffeïn, Amalinsäure, Cholestrophan und Kohlensäure (Analoger Versuch mit Caffeïn von Maly und Andreasch, loc. cit.). 7) Brom bewirkt anscheinend zunächst Bildung eines Additionsproductes (wie beim Caffeïn), welches jedoch unter Mitwirkung des Wassers in Allocaffeïn, Cholestrophan und Methylaminhydrobromid zerfällt. (Analoger Versuch mit Caffeïn, Maly und Hinteregger, *diese Berichte* XV, 1083). Das Allocaffeïn (E. Fischer, *Ann.* 215, 276) $C_8H_9N_3O_5$ schmilzt bei 196° (nach E. Fischer bei 198°), ist fast gar nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, in Alkohol und Aether, reichlicher in Chloroform löslich und bildet rhombische Krystalle ($a : b : c = 0.6953 : 1 : 0.5401$; Formen: ∞P, $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, P); nach Bildung und Zerfall ist es als Methylapocaffeïn $C_7H_6(CH_3)N_3O_5$ aufzufassen. Wie Apocaffeïn in Caffursäure, so geht Allocaffeïn beim Kochen mit Wasser in Methylcaffursäure $C_7H_{11}N_3O_4$ ($= C_8H_9N_3O_5 + H_2O - CO_2$) über; letztere zeigt schwachsaure Reaction, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol oder Chloroform, bildet farblose, bei 167° schmelzende Nadeln und wird durch basisches Bleiacetat in Mesoxalsäure, Methylamin und Dimethylharnstoff zerlegt.

Abweichend vom Caffeïn (vergl. Maly und Hinteregger, *diese Berichte* XIV, 897), liefert Caffeïnmethylhydroxyd nach obigen Versuchen kein Ammoniak, sondern nur Methylamin, mithin hat sich die Gruppe $CH_3.OH$ an dasjenige Stickstoffatom des Caffeïns angelagert, welches bei den Spaltungen als Ammoniak austritt (s. dazu die Constitutionsformeln des Caffeïns von E. Fischer und von L. Medicus).

Gabriel.

Ueber die Darstellung einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe von R. D. Silva (*Bull. soc. chim.* 48, 317—322). Verfasser führt die bereits früher von ihm durch Einwirkung von Benzol und Toluol auf Alkylchloride bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellten aromatischen Kohlenwasserstoffe an, beschreibt ihre Eigenschaften und theilt die analytischen Ergebnisse mit. — Das Isopropylbenzol wurde erhalten 1) direct: durch Einwirkung von Isopropylchlorid auf Benzol (*Bull. soc. chim.* 28, 529), ferner aus dem normalen Propylchlorid und Benzol[1]); 2) indirect als secundäres Product bei der Darstellung von Diphenylpropan, $CH_3.CH.C_6H_5.CH_2.C_6H_5$ und seinem Isomeren, $CH_3.C(C_6H_5)_2.CH_3$, aus Benzol und Propylenchlorid, bezüglich Methylchloracetol (*Bull. soc. chim.* 34, 674). Dieses Cumol siedet bei 151—152° und hat bei 0° das spec. Gewicht 0.8776. — Als Nebenproduct der Einwirkung des Propyl- und Isopropylchlorids auf Benzol bildet sich Diisopropylbenzol, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{smallmatrix}$ (*Bull. soc. chim.* 28, 529). Der aus dem normalen Chlorid entstehende Kohlenwasserstoff siedet bei 204—208°, der aus dem isomeren bei 200—205°; ob die beiden Körper identisch sind, vermag Verfasser nicht anzugeben. — Durch Behandeln von Isopropylchlorid mit Toluol bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid wurde Isopropyltoluol erhalten (*Bull. soc. chim.* 29, 193), das bei 172—173° siedet, bei 0° das spec. Gewicht 0.86948 besitzt und dessen Geruch dem aus Campher dargestellten Cymol ähnlich ist. Das aus normalem Propylchlorid und Benzol sich bildende, indess noch nicht näher untersuchte Cymol siedet bei 180—182° und besitzt einen angenehmen Geruch, der von dem des Campher-Cymols vollkommen verschieden ist. Schliesslich sei noch erwähnt, dass bei der Einwirkung von Toluol auf die beiden Propylchloride ausserdem zwei oberhalb 200° siedende Körper entstehen, mit deren Studium Verfasser beschäftigt ist.

Rubemann.

Ueber die Darstellung einiger Oxycumarine von D. Bizzari (*Gazz. chim.* XV, 33—37). Verfasser giebt eine Abänderung des v. Pechmann und Welsh angegebenen Verfahrens der Darstellung

[1]) Die Propylgruppe geht unter dem Einfluss des Aluminiumchlorids in die Isopropylgruppe über (vergl. Kekulé und Schrötter, *diese Berichte* XII, 2279 und Gustavson, das. XI, 1251).

des Oxycumarins (*diese Berichte* XVII, 929; 1646), indem er das Reactionsproduct in Wasser bringt und mit Aether auszieht, wodurch ein gewisser Theil des Oxycumarins gewonnen wird. Aus dem Wasser wird der Aether verjagt, die Hälfte des Volumens absoluter Alkohol und eine kalte Lösung von $Ba(OH)_2$ in geringem Ueberschuss hinzugefügt, durch Kohlensäure wird dieser Ueberschuss entfernt, filtrirt, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, mit absolutem Alkohol aufgenommen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es werden so bessere Ausbeuten erhalten. Verfasser wendet dieses Verfahren auf das Brenzkatechin an und erhält das Metaoxycumarin aus Alkohol krystallisirt in feinen weissen, bei 280—285° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln.

Dennstedt.

Ueber einige neue Azoderivate von G. Mazzara (*Gazz. chim.* XV, 44—50). Bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf salzsaures Diamidotriphenylmethan in denselben Verhältnissen wie in einer früheren Mittheilung (s. *diese Berichte* XVIII, R. 155) angegeben, erhält Verfasser beim Versetzen mit verdünntem Alkali einen harzigen braunen Niederschlag, welcher nicht rein erhalten wurde. Beim Versetzen der sauren Lösung mit Goldchlorid bildet sich ein krystallinisches Goldsalz, dem wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_6H_5CH\left\{\begin{matrix}C_6H_4N.NClAuCl_3\\C_6H_4N.NClAuCl_3\end{matrix}\right.$ zukommt. Hieraus folgert Verfasser, dass die harzige Materie Bidiazobenzophenylmethan sei, welche als salzsaures Salz in eine verdünnte und kalte Lösung von Thymolkalium gegossen, einen amorphen Niederschlag abscheidet, welcher durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Petroleumäther gereinigt wird; die Substanz schmilzt dann bei 170° und hat nach der Analogie die Zusammensetzung $C_6H_5CH\left(C_6H_4NNC_6H_2\begin{matrix}OH\\CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\right)2$, Dioxydimethyldipropyldiazobenzophenylmethan. Da aus dieser Verbindung mit rauchender Salzsäure und Zinn Thymochinon und Hydrothymochinon erhalten wird, so kommt dem in ihr enthaltenen Phenylazothymol nach dem Verfasser die Constitution $C_6H_5NN\begin{matrix}CH_3\\OH\\C_3H_7\end{matrix}$ zu.

Dennstedt.

Ueber eine neue leichte Methode zur Darstellung des Diamidotriphenylmethans von G. Mazzara (*Gazz. chim.* XV, 50—52). Die Methode Fischer's (*Ann.* 206, 147) wird in folgender Weise abgeändert: 45 g Bittermandelöl werden mit 90 g Anilin und 100 g rauchender Salzsäure einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, das Product mit viel Wasser verdünnt, wodurch geringe Mengen Harz ge-

fällt werden, filtrirt, aus dem Filtrat mit Natriumhydrat das Triphenylmethan in Form weisser voluminöser Flocken gefällt, die in heissem Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt werden. Man erhält Krystalle, die bei 110° ein Molekül Benzol verlieren und dann bei 139° schmelzen. Dennstedt.

Ueber Azo- und Diazoverbindungen des Thymols von G. Mazzara und G. Posseto (*Gazz. chim.* XV, 52—55). Nach der Methode von C. Nölting und O. Kohn (*diese Berichte* XVII, 351) für die entsprechenden Verbindungen der Kresole wurden 10 g Anilin gelöst in 24 g Salzsäure (spec. Gew. 1.20), mit 400 g Wasser verdünnt und hierzu eine Lösung von Natriumnitrit entspr. 8 g Nitrit, eine alkalische Lösung von 15 g Thymol, verdünnt mit 500 g Wasser, gefügt. Aus dem mit Eis gekühlten Gemisch scheidet sich nach 24 Stunden ein theilweise in Kaliumhydrat löslicher Niederschlag aus. Aus dem gelösten Antheil werden durch Fällen mit Essigsäure und Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol prismatische Nadeln des monoklinen Systems von schöner rothgelber Farbe (Schmp. 85—90°) erhalten, nämlich Phenylazothymol, $C_6H_5 - N = N - C_6H_2 \begin{cases} CH_3 \\ C_3H_7 \\ OH \end{cases}$. Der ungelöste Antheil wird in Chloroform gelöst und mit absolutem Alkohol gefällt, man erhält so seidenartige Krystalle von rothbrauner Farbe vom Schmp. 168°, Diphenylazothymol, $(C_6H_5N_2)_2C_6H \begin{cases} CH_3 \\ C_3H_7 \\ OH \end{cases}$. Dennstedt.

Ueber die Einwirkung einiger organischer Säureanhydride auf das Pyrrol von G. Ciamician und M. Dennstedt (*Gazz. chim.* XV, 9—30; s. *diese Berichte* XVII, 2944). Dennstedt.

Ueber die Reduction von Borneol von C. Loring Jackson (*Americ. Chem. Journ.* 6, 404). Es werden die Angaben der vom Verfasser gemeinschaftlich mit Menke (*diese Berichte* XVI, 2930) gegebenen Methode der Borneoldarstellung aus Camphor gegen die Einwürfe von Kachler und Spitzer (*diese Berichte* XVII, Ref. 141) aufrecht erhalten. (Siehe auch Immendorff, *diese Berichte* XVII, 1036.) Die günstigsten Resultate werden nach neueren Versuchen des Verfassers erhalten, wenn 10g Camphor in 50g gewöhnlichen Alkohol gelöst und nach und nach mit 6 g Natrium (zuerst in nur kleinen Antheilen von etwa 0.2g) versetzt werden. Es ergab sich so ein Product, welches roh bei 196° schmolz und durch einmalige Krystallisation aus Ligroïn rein erhalten wurde. Schertel.

Untersuchungen über das Quassiin von V. Oliveri und A. Denaro (*Gazz. chim.* 15, 6—8). Verfasser weisen zunächst nach, dass

das beim Erwärmen des Quassiins austretende Wasser (*diese Berichte* XVII, Ref. 253) kein Krystallwasser ist. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das Quassiin tritt noch ein zweites Molekül Wasser aus und man erhält eine Verbindung der Formel $C_{32}H_{40}O_8$ in Gestalt eines weissen, amorphen, bei 150—158 schmelzenden Pulvers; es bilden sich also aus dem Quassiin keine oder sehr unbeständige Acetylderivate. — Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhält man ein fünffach chlorirtes Quassiin, ein leicht gelbgefärbtes bei 119—120° schmelzendes Pulver $C_{32}H_{39}O_8Cl_5$, in welchem Körper 2 Cl Hydroxylgruppen, 3 Cl Wasserstoffatome vertreten.

Dennstedt.

Ueber Artemisia gallica, Wild., als Santoninpflanze und ihre chemische Zusammensetzung von Ed. Heckel und Fr. Schlagdenhauffen (*Compt. rend.* 100, 804—806). Die in der Ueberschrift genannte, in Frankreich verbreitete Pflanze enthält 1 pCt. ätherisches Oel und eine krystallinische mit Wasserdampf flüchtige Substanz (Kampher?). Die Blüthenkörbe geben mit Petroleumäther 3 pCt. Extract, welcher wesentlich Wachs, einen gelben Farbstoff und etwas Chlorophyll enthält; das Chloroformextract enthält ziemlich beträchtliche Mengen Santonin und eine harzige, mit Santonin anscheinend isomere Materie. Der Alkoholauszug aus der ganzen Pflanze enthält Glycose, Tannin, Farbstoff und ein Alkaloïd.

Gabriel.

Ueber die Zerlegung gewisser Kohlenwasserstoffe durch Aluminiumchlorid von C. Friedel und J. M. Crafts (*Compt. rend.* 100, 692—698). Durch anderweitige Publicationen über denselben Gegenstand (Jacobsen, *diese Berichte* XVIII, 338; Anschütz und Immendorff, ebend. XVII, 2816) veranlasst, theilen Verfasser ihre noch nicht abgeschlossenen Versuche mit. Triphenylmethan (1 Theil) giebt, wenn es 10 Minuten mit (1/3 Theil) Aluminiumchlorid auf circa 120° erhitzt wird, Benzol und einen asphaltähnlichen, nicht ohne Zersetzung destillirbaren Rückstand, während es mit 7—8 Theilen Benzol und 1 Theil Aluminiumchlorid vermischt, durch etwa zehnstündiges Erhitzen auf eine unter dem Siedepunkt des Benzols liegende Temperatur mehr als 1/3 Theil Diphenylmethan liefert. Aus Diphenyl entsteht Benzol und Harz, aus Hexamethylbenzol ein kohlenstoffreicheres Gas als Aethan ferner Pentamethylbenzol, Durol und methylärmere Körper; aus Durol werden Tri- und Dimethylbenzole erhalten. Destillirt man Naphtalin mit 1/4 Theil Aluminiumchlorid, so gewinnt man Benzol und Hydrüre des Naphtalins; erwärmt man das Gemisch (event. nach Zusatz von Benzol) weniger stark, so resultirt Isodinaphtyl und Hydrüre (?) desselben. Durch 48stündige Digestion mit 1/4 Theil Aluminiumchlorid im Autoklaven bei 180—200° wird Benzol etwa zum dritten Theil und zwar wesentlich in Toluol, Aethylbenzol,

Diphenyl verwandelt. Toluol giebt bei analoger Behandlung *p*-Xylol, Aethyltoluol und in den hochsiedenden Antheilen findet sich ein Hydrür (?) des Ditolyls; nach rückfliessendem Sieden von Toluol mit $^1/_5$ Theil Aluminiumchlorid wurde aus dem bei 120—270° siedenden Antheil des Reactionsproductes *p*-Xylol, und aus der höher siedenden Portion Anthracen (?) und Methylanthracene (?) isolirt; Benzol trat nur in sehr geringer Menge auf, ferner Phenol. Aus diesen Versuchen folgt, dass durch Wirkung des Aluminiumchlorids Wasserstoff sowohl hinzugefügt als weggenommen werden kann. Verfasser erklären diese Erscheinungen durch die Annahme, dass die Verbindung $C_6H_5Al_2Cl_5$ durch Hitze in Diphenyl und ein Aluminiumchlorür zerfalle; letzteres entziehe der gleichzeitig auftretenden Salzsäure Chlor, wobei Wasserstoff für Reductionszwecke frei werde. Die Trennung des Methyls vom Phenyl wird veranschaulicht durch die Gleichung: $C_6H_5.CH_3 + Al_2Cl_6 = C_6H_5.Al_2Cl_5 + CH_3Cl$; das Methylchlorid entzieht sich meist der Beobachtung, weil es weitere Umsetzungen erleidet.

Gabriel.

Ueber den Alkaloïdgehalt verschiedener Lupinenarten und Varietäten von E. Hiller (*Landwirthsch. Vers.-Stat.* **31**, 336—341). Die Analysen lieferten folgende Resultate, welche mit den von E. Täuber (*Landwirthsch. Vers.-Stat.* **29**, 451) erhaltenen in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

	E. Hiller			E. Täuber		
	Gesammt-Alkaloïd pCt.	Flüssiges Alkaloïd pCt.	Festes Alkaloïd pCt.	Gesammt-Alkaloïd pCt.	Flüssiges Alkaloïd pCt.	Festes Alkaloïd pCt.
Lupinus luteus	0.65	0.32	0.330	0.81	0.39	0.42
Gelb blühende Lupine (Bastard)	0.55	0.32	0.230	0.70	0.29	0.41
Lupinus albus	0.45	0.025	0.425	0.51	0.08	0.43
» termis	0.35	0.032	0.318	0.39	0.03	0.36
Dicksamig weiss blühende Lupine	0.27	0.017	0.253	0.27	0.015	0.255
Lupinus linifolius	0.24	0.027	0.213	0.32	0.02	0.30
Weisssamig blau blühende Lupine	0.23	0.029	0.200	0.37	0.02	0.35
Blaue Lupine	0.21	0.024	0.186	0.29	0.05	0.24
Lupinus angustifolius	0.21	0.014	0.196	0.25	0.03	0.22
» hirsutus	0.04	—	0.040	0.02	—	0.02

Proskauer.

Tannin des Handels von F. Maben (*Pharm. Journ.* III, 850). Es sind 9 Proben von Tannin verschiedener Abstammung auf ihren

Gerbsäuregehalt nach der Methode von Löwenthal untersucht worden. Der Gehalt an Gerbsäure wurde darin von 54.4—88.8 pCt. gefunden. 8 Proben waren frei von Aschenbestandtheilen, während die eine 0.4 pCt. Asche lieferte. Auf die angewandte Gerbsäure-Bestimmungsmethode geht Verfasser genauer ein und hält sie für verbesserungsbedürftig.

Mylius.

Cannabin von Thomas Smith (*Pharm. Journ.* III, 853). Einer kürzlich erschienenen Abhandlung von Warden und Waddell gegenüber (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 120) betont Verfasser, dass das von ihm vor etwa 40 Jahren unter dem Namen Cannabin aus dem indischen Hanf dargestellte Präparat die narkotische Wirkung des Hanfes besass, wie er durch Versuche an der eigenen Person festgestellt hat. Verfasser hat niemals das Cannabin für das active Princip selbst gehalten, ist aber der Ansicht, dass letzteres darin vorhanden sei. Das Misslingen der Darstellung wirksamen Cannabins von Seiten anderer Forscher mag sich daraus erklären, dass der indische Hanf bei längerer Aufbewahrung seine narkotische Wirkung verliert.

Mylius.

Beitrag zur Chemie der Rhabarberwurzel von M. Kubli (*Pharm. Zeitschr. f. Russland* 24, 193—200). Verfasser hatte schon früher dargethan, dass die Chrysophansäure vorherrschend in Form eines Glycosides, des Chrysophans, in der Rhabarber vorkommt. Neuerdings ausgeführte Untersuchungen zeigten, dass die Chrysophansäure der Rhabarberwurzel erst durch Digestion der letzteren mit Wasser gebildet wird, daher diese Säure in den wichtigeren Rhabarbersorten wenig oder garnicht präformirt enthalten ist. Diese Bildung der Chrysophansäure geschieht ohne Zweifel durch Abspaltung aus ihrer glykosidischen Muttersubstanz, dem Chrysophan, bewirkt wahrscheinlich durch einen fermentartigen Körper, welcher in Wasser löslich, in Alkohol dagegen unlöslich ist, weshalb ein alkoholischer Auszug der Wurzel sich ohne Zersetzung eindampfen lässt, weil in demselben wohl das Chrysophan, nicht aber der auf letzterer als Ferment wirkende Körper enthalten ist. Dies erklärt auch zur Genüge, warum ein mit verdünntem Weingeist bereiteter Rhabarberauszug von Zeit zu Zeit einen grösstentheils aus Chrysophansäure bestehenden Niederschlag absetzt. — Um aus der Rhabarber reine Chrysophansäure darzustellen, wird der nach der Maceration mit Wasser hinterbleibende Wurzelrückstand in einem Kolben mit dem 3fachen Gewichte Alkohol von mindestens 90 pCt. Tr. wiederholt zum Sieden erhitzt, und die filtrirten Auszüge in der Kälte stehen gelassen, wobei die Säure auskrystallisirt.

Proskauer.

Physiologische Chemie.

Untersuchungen über Gehalt und Zunahme von Sinapis alba an Trockensubstanz und chemischen Bestandtheilen in 7tägigen Vegetationsperioden von R. Hornberger (*Landwirthsch. Vers.-Stat.* **31**, 415—477). Die Analysen erstrecken sich auf die procentische Zusammensetzung (Rohprotein, Rohfett, stickstofffreie Extractivstoffe, Rohfaser, organische Substanz, Sand, Reinasche, Gesammtstickstoff, Proteïnstickstoff, wirkliches Protein) der oberirdischen Pflanze und der Pflanzentheile, und verfolgen den Zweck, den Futterwerth des Senfs festzustellen. Proskauer.

Untersuchungen über die Farbstoffe der Blätter; Identität der orangerothen Substanz mit Carotin, $C_{18}H_{24}O$, von Arnaud (*Compt. rend.* **100**, 751—753). Im Vacuum getrocknete und dann pulverisirte Spinatblätter werden mit leichtem Petroleum wiederholt, aber jedesmal nicht zu lange, macerirt; selbiges hinterlässt beim Verdunsten eine wachsähnliche, von jodähnlichen Krystallen durchsetzte Masse. Die Krystalle werden mit Aether abgewaschen, aus Benzol krystallisirt; sie sind flach, rhombisch, metallglänzend, leicht in Chloroform mit orangerother und in Schwefelkohlenstoff mit blutrother Farbe, weniger in Benzol, schwach in Aether und Petroläther, nahezu nicht in Alkohol und nicht in verdünnten Säuren und Alkalien löslich; concentrirte Schwefelsäure löst sie mit blauvioletter Farbe. Der Farbstoff stimmt durchaus mit Carotin (Husemann, *Ann.* **107**) überein, welches man zweckmässig derartig bereitet, dass man den ausgepressten Saft geraspelter Carotten mit Bleiacetat fällt, und den getrockneten Niederschlag, sowie den Pressrückstand mit Schwefelkohlenstoff extrahirt. Der Farbstoff ist ferner identisch mit Bougarel's Erythrophyll (*diese Berichte* X, 1173) aus Pfirsich- und Sykomorenblättern, wurde auch in Blättern von Morus alba, Hedera helix und in Cucurbita pepo beobachtet und scheint ein ständiger Begleiter des Chlorophylls zu sein. Gabriel.

Ueber den Einfluss des Nervensystems auf die Todtenstarre von A. von Gendre (*Arch. f. d. ges. Physiol.* **35**, 45—49). In Uebereinstimmung mit v. Eiselsberg (l. c. **24**, 229) constatirte Verfasser im Gegensatz zu Tamassia (*Rivist. speriment. di freniatria* 1882), dass das Nervensystem einen beschleunigenden Einfluss auf den Eintritt der Todtenstarre ausübt. Herter.

Zur Filtrationsfrage von J. W. Runeberg (*Arch. f. d. ges. Physiol.* **35**, 54—67). Runeberg vertheidigt seine Untersuchungen (*diese Berichte* XV, 2627) gegen die Kritik von v. Regeczy (*diese*

Berichte XVI, 1506). Letzterer hat mit Unrecht seine mit Salzlösungen erhaltenen Resultate zur Bekämpfung der von Runeberg mit Eiweisslösungen gewonnenen benutzt. Verfasser macht auf eine einschlägige Abhandlung von H. Nasse (Untersuchungen über die Einflüsse, welche die Lymphbildung beherrschen, 1871) aufmerksam.

Herter.

Experimenteller Beitrag zur Theorie der Narkose von G. Bodländer (*Centralbl. f. klin. Med.* 1884, 249—254). Binz (*Berlin. klin. Wochenschr.* 1882, No. 1, 2, 43, *Arch. f. exp. Pathol.* 8, 309, 18, 113, 139) beobachtete, dass die freien Halogene und das Ozon Narkose erzeugen können und nahm daher an, dass die halogensubstituirten Körper der fetten Reihe der Abspaltung freier Halogene an den Zellen der Gehirnrinde ihre narkotische Wirkung verdanken. Die bisherigen Untersuchungen über die Trichloressigsäure liessen es zweifelhaft erscheinen, ob dieselbe narkotisch wirkt. Verfasser, welcher 2 bis 6 g Natriumtrichloracetat (mit 3 Aequivalenten Wasser) jungen Hunden, Katzen und Kaninchen subcutan einspritzte, constatirte bei den Thieren eine zwar langsam und spät eintretende, aber lange dauernde Narkose (vergl. folgendes Referat). Natriumacetat wurde in bedeutend grösseren Dosen vertragen. Eine Abspaltung von Chloroform aus der Trichloressigsäure, unter dem Einfluss des alkalischen Blutes, wurde nicht beobachtet. Ueber narkotische Wirkungen des Hexachloräthan berichtete Eulenberg (*Handb. d. Gewerbe-Hygiene* 1876, p. 403), welcher Thiere den Dämpfen des bei 182° siedenden Körpers aussetzte. Verfasser, welcher Lösungen desselben in Mandelöl innerlich anwandte, bestätigte Eulenberg's Angaben (er beobachtete ausserdem eine vorübergehende energische Herabsetzung der Körpertemperatur. Körper, welche activen Sauerstoff zu bilden vermögen (Natriumjodat, Natriumnitrit, Ozon), verhalten sich nach Binz den Halogensubstitutionsproducten analog. (*Arch. f. exper. Pathol.* 18, 125, 133.) Verfasser beobachtete an Fröschen, welche in 1 procentiger Lösung von Wasserstoffsuperoxyd gesetzt wurden, narkotische Erscheinungen; bei Warmblütern complicirten die Folgen der eintretenden Sauerstoffgasembolien das Bild der Wasserstoffsuperoxyd-Vergiftung (vergl. A. Schmidt, *Haematologische Studien* 1865, p. 10; Assmuth, I.-D., Dorpat 1864).

Herter.

Die Wirkung der Trichloressigsäure von L. Hermann, nach Versuchen in Gemeinschaft mit A. von Gendre (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 35, 35—44). Verfasser hat wohl zuerst darauf hingewiesen, dass der Eintritt von Chlor-, Jod- und Bromatomen in gewisse Verbindungen der fetten Reihe deren anästhesirende Wirkungen auffallend verstärkt, resp. vorher nicht vorhandene hervorruft (Romensky, l. c. 5, 565, 1872, Hermann, *Lehrbuch der experimentellen Toxikologie.*

Berlin 1874, 276 f.). Die an Kaninchen mit Natriumtrichloracetat (4 g) in seinem Laboratorium vorgenommenen Untersuchungen (Tomaszewicz, *Arch. f. d. ges. Physiol.* 9, 35, Beust, *Berlin. klin. Wochenschr.* 1876, No. 5) liessen dagegen die narkotische Wirkung nicht erkennen, welche sowohl Liebreich als auch Byasson und Follet (*Journ. de l'anat. et de la physiol.* 1870, p. 570) angegeben hatten. 1875 charakterisirte Liebreich die Wirkung reiner Trichloressigsäure in grossen Dosen als ermüdend, nicht hypnotisch. Die neuerdings von Hermann und v. Gendre mit grossen Dosen (über 5 g) an Kaninchen angestellten Versuche liessen Lähmungserscheinungen beobachten, welche von hinten nach vorn fortschreiten, und denen bei mässigeren Dosen Reizerscheinungen vorausgehen. Katzen und Hunde sind empfindlicher, Frösche lassen erst bei 0.3 g eine lähmende Wirkung erkennen. Das Grosshirn bleibt intact (gegen Bodländer, vorhergehendes Referat). Herter.

Zur Wirkung der Trichloressigsäure von Guido Bodländer (*Centralbl. klin. Med.* 1885, 105—110). Nach Bodländer wird durch Natriumtrichloracetat nicht nur das Rückenmark (Hermann, vorhergehendes Referat), sondern auch das Gehirn gelähmt, wenn auch nicht in erster Linie wie bei den übrigen bekannten Narcoticis. Er beobachtete Somnolenz, wenn in Magen oder Vene der sechste Theil der von Hermann subcutan wirksam gefundenen Mengen eingebracht wurde. Trichlorbuttersäure wirkt ähnlich. Herter.

Ueber die Anwesenheit gallensaurer Salze im Blut der Cholerakranken und über ein toxisches Alkaloïd in den Faeces von Gabriel Pouchet (*Compt. rend.* 99, 847—848).

Ueber die Veränderungen, welche die chemische Zusammensetzung gewisser Flüssigkeiten unter dem Einfluss der epidemischen Cholera erleidet von Gabriel Pouchet (*Compt. rend.* 100, 220—222). Das Blut von Choleraleichen, welches neutral oder schwach alkalisch reagirte, enthielt eine erhebliche Menge gallensaurer Salze. Dieselben fanden sich auch im Urin. Die Galle, welche amphoter reagirte, war ganz oder fast farblos, und trotz dickschleimiger Consistenz arm an festen Substanzen (27.85 pro Mille). Sie zeigte bedeutenden Gehalt an Albumin und vermehrten Mucingehalt, ferner fanden sich Leucin, Tyrosin und Glycose und Krystalle von Fettsäuren neben solchen von Cholesterin. Die durch Alkohol von Albumin befreite Flüssigkeit gab mit Essigsäure einen nach Verfasser aus Cholsäure, Choloïdinsäure und Dyslysin bestehenden Niederschlag. Die wässerigen, fast farblosen Faeces reagirten meist stark alkalisch; sie enthielten kein Skatol, dagegen fand sich neben viel Harnstoff und Chlornatrium ein mit Chloro-

form extrahirbares öliges Ptomaïn vom Geruch der Pyridinbasen. Dieses Ptomaïn giebt die allgemeinen Alkaloïdreactionen, es reducirt energisch ein Gemisch von Kaliumferricyanid und Ferrichlorid, ebenso Gold- und Platinchlorid; sein Chlorhydrat wird in der Wärme und im Vacuum leicht dissociirt. Das ungereinigte Alkaloid wirkt stark giftig, auch bei Einathmung der Dämpfe; die gereinigte Substanz wirkt schwächer, nach Verfasser in Folge der leicht eintretenden Oxydation. Sowohl die Galle, als auch die Faeces färbten sich beim Stehen an der Luft nach Zusatz von Natronlauge (und von Bleioxyd) erst kirschroth, dann braungelb. Die rothe Lösung zeigte einen Absorptionsstreif bei *C*, einen schwachen Streif bei *D* und einen starken zwischen *b* und *F*. Zusatz von Essigsäure verdoppelte letzteren Streifen, während er den bei *C* zum Verschwinden brachte. Die braungelb gewordene Lösung gab das Spectrum der Gallenfarbstoffe; Verfasser schliesst aus diesen Beobachtungen, dass die Gallenfarbstoffe sich in den Dejectionen der Cholerakranken in reducirtem Zustand vorfinden.

Herter.

Studien über das Caseïn in der Kuhmilch und über die Labfermentwirkung von Wilh. Eugling (*Landwirthsch. Vers.-Stat.* **81**, 391—405). Die in vorstehender Abhandlung mitgetheilten Versuche führten zu folgenden Ergebnissen. Die Aschensalze der Milch haben für die normale Beschaffenheit derselben die grösste Bedeutung; der Käsestoff ist als Caseïntricalciumphosphat anzusehen. Beim Kochen der Milch wandert Phosphorsäure aus den Alkaliphosphaten des Serums an den Kalk der Caseïnverbindung und hierbei entstehen im Serum Alkalialbuminate. — Durch Labfermentwirkung wird die in der Milch enthaltene Caseïnverbindung zerlegt; es wird eine lösliche, gegen Ammoniumoxalat reactive Calciumphosphatverbindung, welche im Serum verbleibt, gebildet und eine unlösliche, mit dem Namen Käse belegte ausgeschieden. — Bei der Coagulation der Milch erlischt die Labfermentwirkung nicht, das Serum behält die Wirkung bei, und kommen nur andere für dieselbe gesetzmässige Umstände zur Geltung. Für die Labwirkung ist in der Milch kein anderes organisches oder chemisches Ferment nothwendig, das Lab functionirt auch in gekochter Milch, wenn die frühere chemische Beschaffenheit des Serums wieder hergestellt wurde.

Proskauer.

Analytische Chemie.

Zur Bestimmung des Cyans in Gasgemischen benutzt G. Jaquemin (*Compt. rend.* 100, 1006—1007) Anilin, welches mit diesem Gas zu Cyananilin zusammentritt, während Kohlensäure, Kohlenoxyd und Luft zurückbleiben. Gabriel.

Beiträge zur qantitativen Bestimmung des Stickstoffs von U. Kreusler (*Landwirthsch. Vers.-Stat.* 31, 206—318). Diese sehr umfangreiche Abhandlung bespricht in ihrem ersten Theile die Apparate und Methoden der gasvolumetrischen Stickstoffbestimmung nach Dumas und Anderen, kritisirt das Verfahren und beschreibt eine Modification desselben. Im zweiten Theile werden vom Verfasser neuere Erfahrungen über die Will-Varrentrapp'sche Methode der Stickstoffbestimmung nebst einigen Beobachtungen betreffend die Methode von Kjeldahl mitgetheilt. Das dritte Kapitel handelt über die Bestimmung des Stickstoffs in Form von Amiden etc. mittels salpetriger Säure, hierbei theilt der Verfasser seine eigenen mehrjährigen Erfahrungen über den Gegenstand mit und fügt den die praktische Ausführung betreffenden, ziemlich zahlreichen Vorschlägen weitere hinzu. Im vierten Abschnitt wird das Verhalten einiger stickstoffhaltiger Substanzen gegen salpetrige Säure bei Siedhitze geschildert und im letzten Kapitel endlich die Bestimmung der Salpetersäure nach Schlösing besprochen, zu deren Ausführung vom Verfasser ein neuer Apparat construirt worden ist. Proskauer.

Ueber die Absorption und die Bestimmung kleiner Mengen von Schwefelwasserstoff in den Gasgemischen von Osmond (*Bull. soc. chim.* 43, 70—71). Der aus dem Schwefel enthaltenden Körper durch Erhitzen auf Kirschrothgluth und gleichzeitiges Ueberleiten von Wasserstoff und Kohlensäure sich entwickelnde Schwefelwasserstoff wird in der Weise bestimmt, dass man das Gasgemisch durch eine Reihe von Kugeln leitet, deren jede eine bestimmte Quantität einer titrirten Silberlösung enthält. Der gebildete Schwefelwasserstoff wird von der Flüssigkeit der ersten Kugel so lange absorbirt, als noch Silber gelöst ist, sobald letzteres vollständig gefällt ist, dringt derselbe in die zweite Kugel u. s. w. Ist nun die Silberlösung so gestellt, dass die Quantität, welche sich in jeder Kugel befindet 0,01 pCt. Schwefel entspricht, so giebt die Anzahl der das Silbersulfid enthaltenden Kugeln annähernd den Schwefelgehalt an. Ruhemann.

Ueber den Gebrauch von Schwefelsäure zur Oxydation der Sulfide für die Bestimmung ihrer Metalle von Edward Divers und Tetsukichi Shimidzu (*Chem. News* 51, 193). Als Vortheile,

welche die Anwendung von Schwefelsäure zur Aufschliessung mineralischer Sulfide der Salpetersäure gegenüber besitzt, wird angeführt: 1. Grössere Einfachheit der Behandlung; 2. Keine Unannehmlichkeit (no trouble) mit freiem Schwefel; 3. Viel weniger Aufwand von Zeit; 4. Geringerer Verbrauch an Reagentien; 5. Vergleichweise Abwesenheit von Dämpfen. Ferrosulfat wird bei der Behandlung mit heisser Schwefelsäure unter Entwickelung schwefliger Säure zu Ferrisulfat oxydirt; Pyrite werden ebenfalls in Ferrisulfat übergeführt, indem der Schwefel theils oxydirt wird, theils als solcher sublimirt. Zinnober wird durch siedende Schwefelsäure in ein weisses Pulver verwandelt, welches ein »Sulfatosulfid« darstellt. Nach Analogie mit dem »Nitratosulfid« kommt ihm vielleicht die Formel zu: $HgSO_4$, $2HgS$.

Mylius.

Colorimetrische Methode der Manganbestimmung von M. Osmond (*Bull. soc. chim* 43, 66—69). Fügt man zu einer sauren Lösung von Manganchlorür Natriummetaphosphat, so entsteht ein weisser Niederschlag, der in einem Ueberschuss des Reagens löslich ist; mit etwas Bleisuperoxyd behandelt, nimmt die farblose Flüssigkeit eine rothblaue Farbe an, welche sie der Bildung von Manganmetaphosphat verdankt. Auf diese in dem Dict. de Chim. von Wurtz II, 307 beschriebene Reaction gründet sich das vom Verfasser empfohlene Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen von Mangan. Aus der Intensität der Farbe der das Phosphat enthaltenden Flüssigkeit wird durch Vergleich mit Lösungen bestimmter Mengen jener Verbindung der Mangangehalt ermittelt. Statt des Bleisuperoxyds kann man auch ozonisirten Sauerstoff anwenden, den man in die saure, mit Natriumphosphat versetzte Lösung von Manganchlorür leitet, bis die Färbung nicht mehr zunimmt. In dieser Flüssigkeit bestimmt man den Mangangehalt in der angedeuteten Weise.

Ruhemann.

Ueber Titanbestimmung im Eisen und in Eisenerzen von A. Ledebur (*Chem. Ztg.* 9, 483—484). Statt des lästigen Aufschliessens mit Kaliumbisulfat empfiehlt Verfasser, das Erz mit concentrirter Salzsäure zu behandeln und den nach dem Verdünnen mit Wasser bleibenden gewaschenen und getrockneten Rückstand mit Kaliumnatriumcarbonat aufzuschliessen. Die Schmelze wird mit Wasser aufgeweicht und mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt; nach der Entfernung der Kieselsäure werden die in Lösung befindlichen Chloride in die Sulfate übergeführt, das Eisenoxyd durch schweflige Säure reducirt und alsdann durch Kochen die Titansäure gefällt. Um gleichzeitig sich abscheidende Phosphorsäure und Eisen zu entfernen, wird das erhaltene Product wiederum mit Kaliumnatriumcarbonat geschmolzen und die Schmelze mit Wasser behandelt; in Lösung geht Phosphorsäure, während Natriumtitanat und Eisen-

oxyd zurückbleiben, welch' letzteres durch nochmalige Einwirkung von schwefliger Säure auf die schwefelsaure Lösung in Oxydul übergeführt und durch Kochen die Titansäure gefällt wird. In analoger Weise verfährt man zur Bestimmung des Titans im Roheisen mit dem nach dem Auflösen desselben in Salpetersäure, Eindampfen und Glühen erhaltenen Rückstande. Rahemann.

Ein einfaches Verfahren zur Trennung des Zinks von allen Metallen seiner Gruppe von W. Hampe (*Chem. Ztg.* 9, 543). Diese Methode beruht auf der Ueberführung der Metalle in ameisensaure Salze und Behandlung der Lösung mit Schwefelwasserstoff. Nach den bislang vom Verfasser ausgeführten Versuchen wird das Zink vollkommen als Sulfid abgeschieden, während bei Gegenwart einer genügenden Menge Ameisensäure die anderen Metalle nicht gefällt werden, wenn dieselben nicht in zu grossem Ueberschusse vorhanden sind. Rahemann.

Ueber die Trennung des Titans vom Niobium und Zirkonium von Eug. Demarçay (*Compt. rend.* 100, 740—742). Die vorgeschlagene Trennung des Titans vom Niobium gründet sich darauf, dass aus verdünnter, siedender, flusssaurer Lösung von Titansäure letztere durch Ammoniak erst ausfällt, wenn Lakmus alkalische Reaction anzeigt; dagegen bleibt eine Lösung von Niobsäure unter den nämlichen Bedingungen so lange sauer, als noch etwas von letzterer gelöst ist. Man versetzt nun also die verdünnte kochende Lösung mit stark verdünntem Kaliumhydrat so lange sie deutlich sauer bleibt: es fällt Niobium; sobald Lakmus violett zu werden beginnt fügt man Ammoniak bis zur Neutralität hinzu. Die Fällung enthält kaum Spuren Titan, wird siedend abfiltrirt, das Filtrat mit Ammoniak siedend bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und siedend filtrirt; im Filtrat ist nur noch Titan enthalten, welches man darnach abscheidet. Die mittlere Fällung enthält ein Gemisch beider Metalle; sie werden durch Wiederholung des Verfahrens geschieden. Die einzelnen Fällungen kann man bequem spectroskopisch (vgl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 2 und 46) auf ihre Reinheit prüfen. Spectroskopische Prüfung ist ferner in ähnlicher Weise bei Trennung des Zirkoniums vom Titan verwendbar: Zirkon fällt nicht durch Ammoniak aus siedender, flusssaurer, genügend Fluorammonium enthaltender Lösung; man fällt also zunächst bei Siedehitze, dann bei immer niedrigeren Temperaturen: schliesslich wird das Zirkonium durch Kali abgeschieden, da es durch Ammoniak selbst in der Kälte nur unvollständig ausfällt. Gabriel.

Ueber einige mikroskopische chemische Reactionen von A. Streng (*Ber. d. Oberhess. Ges. f. Natur- und Heilkunde* XXIV, 54—55). In der Fortsetzung seiner Untersuchungen (*diese Berichte* XVIII,

84, Ref.) beschreibt der Verfasser eine einfache Filtrirmethode, um bei mikroskopisch-chemischen Prüfungen einen Niederschlag von einer Lösung zu trennen, die darin besteht, dass man einen etwa 2 mm breiten und 25 mm langen Streifen Filtrirpapier anfeuchtet und so auf den schief stehenden Objectträger legt, dass die Lösung durch Capillarattraction aufgesogen und durch eine Art Heberwirkung auf einen zweiten Objectträger übertragen wird, während der Niederschlag auf dem ersten zurückbleibt. Silber lässt sich nachweisen durch das in heisser Salzsäure lösliche und aus dieser Lösung in deutlichen Octaëdern krystallisirende Chlorsilber. Auf Arsen prüft man nach Ueberführung in Arsensäure so wie auf Phosphorsäure. Auf Antimon, in dem man einen Tropfen der salzsauren Lösung des Antimonoxyds zur Trockne verdampft und dazu einen Tropfen Wasser setzt, in welchem etwas normales weinsaures Baryum suspendirt ist und sehr wenig Chlorbaryum gelöst ist. Nach dem Verdampfen erhält man rhombische Täfelchen (Winkel von 128°) von weinsaurem Antimonylbaryum. Sie wirken stark auf das polarisirte Licht und löschen nach den Diagonalen der Rhomben aus. Die Erzeugung derselben Krystalle kann zur Erkennung von Baryum und Weinsäure dienen. Die zu der mikroskopisch-chemischen Analyse nöthigen Utensilien sind nach Angabe von Professor Streng von Apotheker Th. Lommel in Giessen zusammengestellt und zum Preis von 60 Mk. zu beziehen. Will.

Galleïn als Indicator in der Maassanalyse von M. Dechan (*Pharm. Journ.* III, 849—850). Das Galleïn (Pyrogallol-Phtaleïn) lässt sich als Indicator bei der Titration benutzen und zeigt dabei eine grosse Empfindlichkeit. Vor Phenolphtaleïn hat es den Vorzug, dass es sich auch zur Bestimmung von Ammoniak anwenden lässt; auch organischen Säuren gegenüber bewährt es sich gut zum Unterschiede von Methylorange. Das Reagens wird in alkoholisch-wässeriger Lösung angewandt; durch Alkalien, deren Carbonate und Bicarbonate wird dieselbe violett gefärbt; die Endreaction wird durch freie Kohlensäure nicht beeinflusst. Myllus.

Ein rasches Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngern von J. S. Wells (*Journ. Chem. Soc.* 1885, 185). Es genügt anzuführen, dass Verfasser seine Phosphatdünger mit Soda und Salpeter aufschliesst, die Schmelze mit Salpetersäure löst, mit Ammoniumnitrat und Ammoniak versetzt und mit Magnesiumnitrat fällt. Schertel.

Ueber Portlandcement und über den Nachweis von fremden Zusätzen zu demselben von R. Fresenius und W. Fresenius (*Ztschr. f. analyt. Chem.* 24, 66—71). Die in der Abhandlung gemachten Auseinandersetzungen legen den Standpunkt dar, welchen die

Verfasser bezüglich der ganzen Cementmischfrage und speciell der in ihrer ersten Abhandlung (*Ztschr. f. analyt. Chem.* 23, 175) mitgetheilten Methode zur Entdeckung fremder Körper im Portlandcement einnehmen. Prosknuer.

Ein kleiner Beitrag zur Extractbestimmung in Weinen von C. Weigelt (*Ztschr. f. analyt. Chem.* 24, 26—30). Um die an sich fehlerhafte Methode der Extractbestimmung möglichst so zu gestalten, dass der Fehler, absolut wie relativ, gleich gross ausfällt, muss man das für die Extractbestimmung einzudampfende Quantum Wein so bemessen, dass stets dieselbe Extractmenge zur Wägung gelangt. Man kann dies entweder dadurch erreichen, dass man den Wein entsprechend verdünnt und dann je z. B. 50ccm eindampft oder aber ein entsprechend kleineres Weinquantum verwendet. In beiden Fällen ist der annähernde Extractwerth festzustellen, bevor man an die endgültige Extractbestimmung herantritt, was durch die indirecte Methode zu erreichen ist. Verfasser stellt weitere Mittheilungen in Betreff der beregten Frage in Aussicht. Prosknuer.

Ueber den Nachweis des Caramels von Carl Amthor (*Ztschr. f. analyt. Chem.* 24, 30—33). Versetzt man eine mit Caramel gefärbte alkoholische Flüssigkeit mit Paraldehyd, so bildet sich ein brauner Niederschlag und die Flüssigkeit wird entfärbt, sobald man genügend Paraldehyd verwandte. Diese Reaction kann man zum Nachweis von Caramel im Weisswein und Spirituosen verwenden. 10ccm der Flüssigkeit werden in einem engen und hohen Gefäss mit senkrechten Wänden mit 30—50ccm Paraldehyd, hierauf mit absolutem Alkohol vermischt, bis sich die Flüssigkeiten mischen; bei Wein sind 15—20ccm Alkohol nöthig. War Caramel vorhanden, so hat sich nach 24 Stunden am Boden des Gefässes ein bräunlichgelber bis dunkelbrauner, fest anhaftender Niederschlag abgesetzt. Man löst die Fällung in heissem Wasser auf, filtrirt und engt auf 1ccm ein; aus der Intensität der Farbe kann man ungefähr auf die Menge des vorhandenen Caramels schliessen. Sind die in dem zu untersuchenden Wein vorhandenen Caramelmengen sehr gering, so muss man über Schwefelsäure, am besten im Vacuum auf $1/2$ oder $1/3$ einengen, filtriren und wie oben angegeben verfahren. Eindampfen durch Erwärmen ist zu vermeiden.

Die Paraldehyd-Caramelfällung kann man mittelst der von Emil Fischer (*diese Berichte* XVII, 579) angegebenen Phenylhydrazin-Reaction näher identificiren. Man trägt die filtrirte Lösung des mit Paraldehyd erhaltenen caramelhaltigen Niederschlages in eine frischbereitete, klare, salzaure Phenylhydrazinlösung (2 Theile salzsaures Phenylhydrazin, 3 Theile Natriumacetat und 20 Theile Wasser) ein, worauf schon in der Kälte ein amorpher braunner Niederschlag entsteht. Bei Anwesen-

heit von geringen Mengen Caramel ist die Fällung hellgelb und setzt sich erst nach 24 Stunden völlig ab. Da die Phenylhydrazinlösung schon nach kurzem Stehen braunrothe harzartige Producte liefert, welche die Reaction besonders bei kleinen Mengen verdecken könnten, so schichtet man etwa 2ccm Aether in dem Reagensglas über die Flüssigkeit. Der Aether nimmt die harzartigen Körper auf, während der rothbraune Caramel-Phenylhydrazin-Niederschlag ungelöst bleibt. Letzterer unterscheidet sich von den von Fischer (l. c.) beschriebenen Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten durch seine Farbe, die amorphe Beschaffenheit und dadurch, dass er schon in der Kälte entsteht. Proskauer.

Hübl's Verfahren der Prüfung von Oelen und Fetten von Russel W. Moore (*Americ. Chem. Journ.* 6, 416). Hübl's Verfahren (Dinglers Journ. 253, 281) stützt sich darauf, dass alle Oele und Fette eine ihrer Zusammensetzung entsprechende, für jedes Fett constante Menge von Jod absorbiren. Verfasser bestätigt dieses und die von Hübl angegebenen Zahlen. Die Methode lässt aber bei der Prüfung von Butter auf fremde Fette im Stiche, da Oleomagarin und Schweinefett erheblich grössere Jodmengen, Cocosnussöl bedeutend geringere besitzen und also eine Mischung derselben hergestellt werden kann, welche gegen Jod sich wie Butter verhält. Schertel.

Ueber Fromherzische Lösung von E. J. Maumené (*Compt. rend.* 100, 803—804). Verfasser stellt die verschiedenen Recepte (Barrewitz, Fehling u. s. w.) zur Bereitung von Kupferlösung, deren Wirkung auf Glucose von Fromherz entdeckt wurde, zusammen. Er findet, dass die himmelblaue Lösung von 41.67 g Kupfersulfat 20.89 Kaliumbitartrat und 10.44 g Kaliumhydrat zu 1000 cc verdünnt auf Glucose in der üblichen Weise wirkt, während von einer nach gleichen Verhältnissen bereiteten, statt des Kaliums Natrium enthaltenden, intensivblauen Lösung Glycose nicht oxydirt wird zu den Säuren $C_6H_{12}O_7$, $C_6H_{12}O_8$ u. s. w. Gabriel.

Ein einfacher Apparat zur schnellen Bestimmung des Harnstoffs von C. A. Doremus (*Amer. Chem. Soc.* 7, 72—75). Mit dem durch Zeichnung erläuterten Apparate wird der Harnstoffgehalt im Urin durch unterbromigsaures Natrium ermittelt; derselbe wurde bereits früher von Kühne zur Bestimmung des Zuckers durch Zersetzung desselben mittelst Hefe angewendet. Ruhemann.

Die Prüfung von Chininsulfat durch die optische Methode von O. Hesse (*Pharm. Journ.* III, 869—870). Bezugnehmend auf einen vor kurzer Zeit erschienenen Aufsatz von Koppeschaar (vergl. *diese Berichte* XVIII, 282 Ref.) wird ausgeführt, dass vom Verfasser bereits 1880 die Anwendung der optischen Methode zur quantitativen Be-

stimmung des Cinchonins im Chininsulfat empfohlen worden sei (*Ann. d. Chemie* 205, 217). Gegenüber Koppeschaar ist Hesse der Ansicht, dass sich Chininsulfat durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht vom Cinchonidin befreien lasse. Nach Aufzählung der Fehlerquellen der Tartratmethode wendet sich Verfasser zu seiner eigenen Methode, welche darin besteht, dass das Sulfat (nicht das Tartrat) in verdünnter salzsaurer Lösung polarisirt wird, während das 220 mm lange Versuchsrohr stets auf 15° erhalten wird. Der durchschnittliche Gehalt des Chininsulfats aus ostindischen Chinarinden an Cinchonidin wurde zu 2.74 pCt. gefunden.

Mylius.

Bericht über Patente

von **Rud. Biedermann.**

Thomson in Quebec und Kemp in Jarrow on Tyne. Reinigung von Schwefelsäure. (Engl. P. 6215 vom 15. April 1884.) Die Kammersäure wird mit Schwefelammonium behandelt, wodurch Arsen und Antimon ausgefällt werden. Die Säure wird dann durch in fein zertheiltem Zustande befindliches Blei filtrirt und dann weiter concentrirt. Dabei soll das in geringer Menge vorhandene Ammoniumsulfat dazu beitragen, die letzten Spuren von Stickstoffoxyden zu beseitigen.

S. Gilchrist Thomas. Fabrikation von Alkalisalzen. (Engl. P. 4268 vom 28. November 1884.) Bei der Fabrikation von Alkaliphosphaten und -Silicaten aus Alkalichloriden oder -Carbonaten mittelst geschmolzenen phosphor- oder siliciumreichen Eisens auf einem basischen oder neutralen Heerde wird die Reaction beschleunigt und eine Verflüchtigung vermieden, wenn das Chlorid oder Carbonat mit Magnesia, Kalk, Eisenoxyd oder Manganoxyd gemischt und das Gemisch zu Ziegeln gepresst oder geschmolzen wird.

Richardson & Grey in Gateshead. Behandlung von Chlornatrium zur Gewinnung von Bleichpulver und andern Stoffen. (Engl. P. 4417 vom 5. Februar 1884.) Eine Kochsalzlösung wird durch den elektrischen Strom zersetzt. Das entwickelte Chlor wird zur Darstellung von Bleichstoffen benutzt, das Natron als solches gebraucht oder in Carbonat verwandelt. Der Wasserstoff wird

als Brennstoff verwendet. Ferner wird die Darstellung von Chlor und metallischem Natrium aus geschmolzenem Kochsalz mittelst des elektrischen Stromes beansprucht.

F. Konther in Zuckerfabrik Bredow bei Stettin. Verarbeitung der Sulfate des Bariums, Strontiums und Calciums. (D. P. 31356 vom 13. April 1884.) Die Sulfate werden mit mindestens dem halben Gewicht an Chlornatrium oder Chlorkalium zusammengeschmolzen; dieselben lösen sich in den geschmolzenen Chloriden auf. Die klare Schmelze wird abgegossen, schnell abgekühlt und das Alkalichlorid mittelst Wassers ausgewaschen. Das Sulfat bleibt rein und in sehr fein vertheiltem Zustand zurück. — Zur Gewinnung von Hydroxyden wird etwas erkaltete Schmelze mit kohlenstoffhaltigen Substanzen unter gleichzeitiger Einwirkung von Wasser in Dampf- oder flüssiger Form im Flammofen mit reducirender Flamme erhitzt, oder die feuerflüssige Schmelze wird in Bessemer-Apparaten mit reducirenden Gasen event. unter Zuleitung von überhitztem Wasserdampf behandelt. — Aus der erkalteten Schmelze wird das Alkalichlorid durch Wasser herausgewaschen, während die schwer löslichen Hydroxyde der Erdbasen zurückbleiben. — Die reducirende Wirkung des Wasserdampfes sowie der reducirenden Gase kann noch durch Zusatz von metallischem Eisen, Mangan, Kupfer oder Zink, bezw. deren Oxyden wirksam erhöht werden.

G. Rosenthal in München. Darstellung von Thonerde unter gleichzeitiger Gewinnung von Salzsäure. (D. P. 31357 vom 27. Mai 1884.) Die Gewinnung einer reinen, für die Aluminiumfabrikation geeigneten Thonerde bietet insofern Schwierigkeit, als aus sauren Lösungen derselben die Entfernung des Eisens umständlich und beim Fällen einer alkalischen Lösung die Wiedergewinnung des Alkalis kostspielig ist. Dies Verfahren beruht nun darauf, dass schwefelsaure Thonerde, mit Chlormagnesiumlösung eingedampft, Thonerde liefert unter Bildung von schwefelsaurer Magnesia, während Salzsäure entweicht. $Al_2(SO_4)_3 + 3MgCl_2 + 3H_2O = Al_2O_3 + 3MgSO_4 + 6HCl$. Um den letzten Rest Schwefelsäure (4 bei 7 pCt.), welcher durch blosses Erhitzen nicht von der Thonerde zu trennen ist, abzuscheiden, wird dem Gemisch ein geringer Zuschuss von Kalk gegeben, und sodann wird in geschlossenem Gefässe bei etwa 300° überhitzter Wasserdampf eingeleitet. Um die stark chlormagnesiumhaltenden Laugen der Kaliindustrie für obigen Zweck verwendbar zu machen, wird das darin enthaltene Chlorkalium durch Zusatz von schwefelsaurer Thonerde als Alaun abgeschieden.

Die Thonerde enthält indess alles vorhandene Eisen. Man kann zur Entfernung desselben Gebrauch von dem Umstande machen, dass die Eisensulfate sich auch nach obiger Reaction zersetzen und

zwar früher als das Thonerdesulfat; auch lässt sich das specifisch schwerere Eisenoxyd durch Schlämmen von der Thonerde trennen. Wenn das Eisen vor der Behandlung mit Chlormagnesium in Oxydul-oxyd übergeführt worden ist, so kann es nachher mittelst eines Magneten ausgeschieden werden. Ferner befindet die Thonerde sich in einer Form, in der sie sich leicht in Alkali löst; auch dies kann zur Trennung von Eisenoxyd benutzt werden.

Anton Zdziarski in Brest-Litowsk. Fabrikation von Aluminiumbronze. (Engl. P. 3090 vom 11. Februar 1884.) Kryolith wird unter Zusatz von Flussmitteln in einem Tiegel geschmolzen, welcher das mit dem Aluminium zu legirende Metall, Kupfer oder Messing, enthält. Ein starker elektrischer Strom von einer Dynamomaschine wird dann durch die flüchtige Masse geleitet, wobei Kohle die Anode, die Metalllegirung die Kathode bildet.

S. Gilchrist Thomas. Fabrikation von Natrium. (Engl. P. 6367 vom 15. April 1884.) Zu dem Verfahren werden eiserne Retorten oder Röhren benutzt, welche eine dicke Ausfütterung von einem feuerfesten Material haben, auf das Natrium nicht einwirkt, z. B. Kalk, Magnesia, Dolomit oder Graphit. Eine Mischung von Natriumcarbonat und Kohle wird continuirlich eingeführt. Durch die Retorten wird ein Strom von stark erhitztem, reducirendem Gas (Wassergas) geleitet. Die Retorten brauchen dann nicht von aussen geheizt zu werden. Die aus den Retorten austretenden Gase und Natriumdämpfe werden durch Condensationsapparate geleitet und dann in den Regeneratoren verbrannt, welche zur Erhitzung der reducirenden Gase dienen.

D. G. Fitz-Gerald in Brixton. Gewinnung von Silber aus Metallverbindungen. (Engl. P. 6371 vom 15. April 1884.) Das silberhaltige Metall wird mit Salpetersäure behandelt, welche ein Oxydationsmittel wie Blei- oder Mangansuperoxyd enthält, damit die frei werdenden Stickoxyde wieder höher oxydirt werden. Aus der Silbernitratlösung wird das Silber durch Salzsäure gefällt, so dass Salpetersäure in Lösung bleibt, oder durch Calcium-, Barium- oder Bleichlorid, in welchem Falle die Salpetersäure durch Zersetzung der Lösung mit Schwefelsäure wieder gewonnen wird; oder endlich das Silber wird als Oxyd durch Kalk oder Baryt gefällt. Aus dem Silberchlorid oder -Oxyd wird das Metall durch Elektrolyse gewonnen.

A. P. Price in London. Gewinnung von Kupfer. (Engl. P. 6722 vom 23. April 1884.) Das Kupfer wird aus der Lösung durch fein vertheiltes Eisen gefällt, wobei ein Dampf- oder Luftstrom dieselbe in lebhafte Bewegung versetzt.

H. G. Blyth in London. Fabrikation von Bleiweiss. (Engl. P. 10375 vom 19. Juli 1884.) Zu dem genannten Zweck wird Bleioxyd angewendet, welches durch Capellation von unreinem Blei

oder aus Bleicarbonat hergestellt ist. Das Oxyd wird in einem Gefäss mit doppeltem Boden mit Bleiacetatlösung behandelt. Die unten abgelassene Lösung wird in einem zweiten Behälter mit Kohlensäure behandelt. Die Lösung wird aus diesem in den oberen Behälter zurückgepumpt. Wenn der Boden des unteren Behälters mit Bleicarbonat bedeckt ist, so kann er von dem oberen Theil derselben entfernt und durch einfaches Umkippen am Zapfen von seinem Inhalt entleert werden.

A. Mac Dougall in Penrith. Fabrikation von Ammoniaksalzen und Reinigung von Leuchtgas. (Engl. P. 15496 vom 25. November 1884.) Die aus einem Röstofen kommende schweflige Säure wird durch Ammoniakflüssigkeit gepresst. Durch die Wärme, welche die Gase mitführen, wird die Lösung stark concentrirt. Das auskrystallisirende schwefligsaure Ammoniak wird an der Luft zu Sulfat oxydirt. Die Lösung von saurem schwefligsaurem Ammoniak wird zur Reinigung von Leuchtgas benutzt. Dabei wird Ammoniak absorbirt, die Schwefelverbindungen werden zersetzt, und es wird Schwefel ausgeschieden, welcher in dem Röstofen als Quelle für schweflige Säure benutzt wird.

J. M. Guénautin in Paris. Behandlung von Kanalisationsabfallwässern u. dergl. (Engl. P. 2568 vom 1. Februar 1884.) Durch Lösen von 4 Theilen Bauxit in 50 Theilen Salzsäure unter Dampfzutritt und Zusatz von 30 Theilen Calciumphosphat wird ein Fällungsmittel bereitet, welches mit den festen oder dicken Theilen der Abwässer in geschlossenen Behältern gemischt wird. Die Mischung wird filtrirt, der Rückstand getrocknet und gemahlen und bildet dann einen Dünger mit 3 bis 4 pCt. Stickstoff und 8 bis 12 pCt. assimilirbarer Phosphorsäure. Aus dem flüssigen Theil der Abwässer wird nach Mischung mit Kalk das Ammoniak abdestillirt, wozu ein besonderer Apparat angegeben ist. Die ammoniakfreie Flüssigkeit dient zum Vorwärmen der zu destillirenden Flüssigkeit.

Oppermann in Bernburg. Vorreinigung von Abflusswässern. (D. P. 31312 vom 10. April 1884.) Die Abwässer werden mit verdünnter Kalkmilch versetzt, und aus der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit wird der überschüssige Aetzkalk durch kohlensaure Magnesia gefällt. Der entstehende Niederschlag von kohlensaurem Kalk und voluminöser Magnesia reisst die suspendirten Verunreinigungen nieder.

Degener in Berlin und Lach in Magdeburg. Behandlung von Knochenkohle und ähnlichen Substanzen unter gleichzeitiger Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd bezw. Superoxyden der Alkalien und Erdalkalien. (D. P. 31358 vom

6. Juni 1884.) Um Knochenkohle für die Zwecke der Reinigung von Flüssigkeiten geeigneter zu machen, wird dieselbe in frisch ausgeglühtem Zustande mit soviel Wasser, als sie zu absorbiren vermag, besprengt und ca. 48 Stunden den Sonnenstrahlen oder elektrischem Licht ausgesetzt. Dabei sollen in der Kohle erhebliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd sich bilden, welches auch durch Auslaugen in wässriger Lösung gewonnen werden kann. Wird die Kohle an Stelle mit Wasser mit alkalischen Flüssigkeiten besprengt, so ergiebt sich beim Auslaugen eine Lösung von Superoxyden der betreffenden Alkalien bezw. Erdalkalien. Aehnlich wie Knochenkohle wirken Koks und andere poröse Substanzen.

E. Sonstadt in Cheshunt. Antiseptisches Mittel zum Präserviren von Nahrungsmitteln. (Engl. P. 6304 vom 12. April 1884.) Die Erfindung besteht in dem Zusatz von 1 bis 5 pCt. Calciumjodat zu einem bekannten Conservirungsmittel wie Zucker, Salz, Salpeter u. s. w. Wenn eine Lösung verwendet werden soll, so wird die Löslichkeit durch Zusatz von neutralem, citronensaurem Alkali vermehrt.

A. J. Shilton in Birmingham. Desinfectionsmittel. (Engl. P. 852 vom 7. Januar 1884.) Dies Mittel besteht aus einer wässrigen Lösung von 2 Theilen Jodkalium, 2 Theilen Jod und 16 Theilen Salmiak.

J. B. Austin in Bristol. Desinfectionsmittel. (Engl. P. 5447 vom 25. März 1884.) Um ein billiges Desinfectionsmittel herzustellen, wird der gebrauchte Kalk von Gasanstalten, nachdem der Schwefel, Kohlensäure und andere flüchtige Stoffe ausgetrieben worden sind, mit 25 pCt. Carbolsäure versetzt und in einem Desintegrator gleichmässig vermischt.

Michele Soderini in Florenz. Fabrikation von »Marmor«. (Engl. P. 2787 vom 5. Februar 1884.) Gypsabgüsse werden gehärtet und »in Marmor verwandelt«, indem sie zunächst, 40 bis 50° warm, in eine Lösung von 8 Theilen Borax und $^1/_{50}$ Theil Kaliumphosphat in 100 Theile Wasser getaucht werden. Darauf werden die Gegenstände wieder bis 150° erwärmt. Nach dem Abkühlen werden sie wieder in eine Boraxlösung, die 30 bis 50 pCt. Salpetersäure enthält, eingetaucht. Statt der Salpetersäure soll auch Oxalsäure angewendet werden. Schliesslich werden die Gegenstände mit einer Mischung von Canadabalsam und Naphta eingerieben.

In dem Engl. P. 2640, welches sich auch auf die Herstellung von Marmor bezieht, beschreibt derselbe Erfinder das Entwässern von natürlichem Gyps und das Härten desselben in einem Bad, welches aus Calciumsilicat, Kaliumfluosilicat, Kaliummangansilicat u. s. w. besteht. Danach wird die Masse wiederum entwässert. Farbstoffe wie

Cadmiumsulfid, Yttriumchromat, Lithiumchromat, Didymsulphat (!), Krappwurzel, Eisenoxyd, Kupfersalze sollen zur Färbung des Gypses benutzt werden.

Wildsmith in London, England. Verfahren und Apparate zur Behandlung stärkehaltiger Stoffe. (D. P. 30890 vom 26. Februar 1884.) Das Getreide oder der Reis, welcher zur Fabrikation von Stärke oder Stärkezucker dienen soll, wird vor der Zerkleinerung mit Kalkwasser und neutralem schwefligsaurem Natron und darauf mit verdünnter Schwefelsäure getränkt. Durch die dabei freiwerdende schweflige Säure wird die Masse nicht allein gebleicht, sondern auch gewissermaassen zersprengt und gelockert. — Der Apparat zum Kochen des Getreides mit Säuren behufs Herstellung von Stärkezucker ist am Boden mit einem durchlöcherten in Stopfbüchsen rotirenden Dampfschlangenrohre versehen, durch welches eine gleichmässige Vertheilung des Dampfes in der Getreidemasse herbeigeführt wird. Ausserdem ist der Convertirapparat, um ohne Unterbrechung mit ihm arbeiten zu können, mit zwei höher stehenden Gefässen combinirt, in welchen das Getreide mit Wasser und Säure gemischt und vorbereitet wird, ehe es in den Convertirapparat selbst gelangt.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S. Stallschreiberstr. 45/46.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber eine neue Methode zur Bestimmung der Dimensionen der Moleküle von Franz Exner (*Wiener Monatshefte für Chemie* VI, 249). Nach einer Gleichung der kinetischen Gastheorie kann bekanntlich der Durchmesser der Gasmoleküle berechnet werden, wenn die sog. mittlere Weglänge bekannt ist und ausserdem das Verhältniss des von der Masse der Moleküle wirklich ausgefüllten Raumes zu dem gesammten Volum der betrachteten Gasmenge. Die mittlere Weglänge ist durch Reibungs- oder Diffusionsversuche ermittelt worden, und das genannte Raumverhältniss, der sog. Condensationscoëfficient, wurde bisher durch Vergleichung der Dichtigkeit im gasförmigen und im flüssigen Zustande annähernd bestimmt, unter der Annahme, dass in Flüssigkeiten die Moleküle ohne Zwischenräume aneinander gedrängt seien, was jedenfalls nur unvollkommen der Wahrheit entspricht. Verfasser macht nun darauf aufmerksam, dass man den Condensationscoëfficienten noch auf anderen Wegen ermitteln könne. Nach theoretischen Betrachtungen von Clausius ist nämlich das elektrische Verhalten der Nichtleiter eben von demjenigen Volum abhängig, welches die leitend gedachten Moleküle in dem nichtleitendem Raume wirklich ausfüllen. Bezeichnet K die Dielektricitätsconstante, welche das elektrische Verhalten verschiedener Nichtleiter charakterisirt, und v den Condensationscoëfficienten, so ist $K = \frac{1 + 2v}{1 - v}$, woraus folgt: $v = \frac{K - 1}{K + 2}$. Dabei ist vorausgesetzt, dass die Moleküle Kugelgestalt haben, oder wenigstens, dass sie nicht überwiegend nach einer Dimension ausgedehnt sind. Im anderen Falle würde die Formel zu grosse Werthe für den Condensationscoëfficienten ergeben.

Die angegebene Formel kann nun unmittelbar auf diejenigen Gase angewendet werden, für welche die Dielektricitätsconstante bekannt

ist; man kann aber auch diese Constante durch den Lichtbrechungscoëfficienten (n) ersetzen, der leichter und sicherer zu bestimmen ist. Nach der von Maxwell entwickelten elektrischen Theorie des Lichtes soll nämlich $K = n^2$ sein, was durch die Beobachtungen im Ganzen wohl bestätigt wird. Man hat daher auch $v = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$.

Die Condensationscoëfficienten, welche sich nach einem dieser Ausdrücke berechnen lassen, sind etwa 4—5 mal kleiner als diejenigen, welche man durch Vergleichung der Dichte im flüssigen und gasförmigen Zustande erhielt. In den Flüssigkeiten wäre danach nur etwa $^1/_4$ bis $^1/_5$ des Raumes durch die Moleküle wirklich ausgefüllt. — In demselben Verhältniss ergeben sich die Dimensionen der Moleküle kleiner als nach den älteren Rechnungen. Doch geht auch aus des Verfassers Berechnung von Neuem hervor, dass der Durchmesser der Gasmoleküle in Centimetern in runder Zahl nahegleich 10^{-8} sein muss.

Aus den Condensationscoëfficienten berechnet der Verfasser ferner das »wahre specifische Gewicht« der Gasmoleküle. Man erhält diese Grösse nämlich, indem man mit dem Condensationscoëfficienten v, welcher als das Volum der Moleküle in der Volumeinheit des betreffenden Gases angesehen werden kann, in das Gewicht der Volumeinheit oder das gewöhnliche specifische Gewicht d des Gases dividirt. Der reciproke Werth dieses »wahren specifischen Gewichtes« oder $\frac{v}{d} = \frac{1}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ ist aber die bekannte Lorentz'sche Refraktionsconstante, welche darnach nichts anderes bedeutet als das »wahre specifische Volum« der Masse der Moleküle. Man erkennt daraus unmittelbar, warum diese Constante bei Aenderung der Dichte und sogar beim Uebergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand ungeändert bleibt. Es ändert sich dabei nur die Grösse der molekularen Zwischenräume, nicht aber das Volum der Moleküle selbst, und die Grösse $\frac{1}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ hat für Flüssigkeiten noch dieselbe Bedeutung wie für Gase, wenn man nur die Eingangs erwähnte Voraussetzung über die Gestalt der Moleküle gelten lässt. — Von den wahren specifischen Gewichten hofft der Verfasser gewichtige Aufschlüsse in Bezug auf die Gruppirung der Materie in den chemischen Verbindungen. Er scheint übersehen zu haben, dass die Untersuchungen, welche er anregen will, bereits in grossem Umfange von Landolt (*diese Berichte* XV, 1031 a) durchgeführt sind, allerdings nicht mit dem wahren specifischen Gewichte selbst, sondern mit der reciproken Refractionsconstante. Die aufgedeckten Regelmässigkeiten gewinnen jedoch durch die von dem Verfasser hervorgekehrten theoretischen Beziehungen erhöhtes Interesse, indem dadurch der Refractionsconstanten die erwähnte ein-

fache physikalische Bedeutung beigelegt wird. Die bisher sog. Molekularrefraction ist darnach eigentlich das wahre Molekularvolum; daher verdient namentlich die von dem Verfasser angedeutete Vergleichung mit den in gewöhnlicher Weise aus dem specifischen Gewichte im flüssigen Zustande berechneten Molekularvolumen Beachtung.

Zugleich aber erkennt man in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, dass alle jene Regelmässigkeiten nur angenäherte Gültigkeit beanspruchen können. Denn das wahre Volum der Moleküle kann aus den dielektrischen Wirkungen oder aus der Lichtbrechung auch nur angenähert bestimmt werden, da diese Erscheinungen, wie vermuthlich auch die Raumerfüllung, nicht allein von dem Volum, sondern ausserdem noch von der Gestalt der Moleküle bedingt werden.

Horstmann.

Ueber die Löslichkeit des Bromwasserstoffs bei verschiedenen Temperaturen und Drucken. Ueber die Dissociation des Hydrates $HBr + 2H_2O$ von H. W. Bakhuis-Roozeboom (*Rec. trav. chim. des Pays-bas* IV, 102—125). Verfasser hat seine interessanten Untersuchungen über die Dissociation fester Hydrate gasförmiger Stoffe (*diese Berichte* XVII, Ref. 299; XVIII, Ref. 207) auf das Hydrat des Bromwasserstoffs ausgedehnt und dabei sehr eigenthümliche Erscheinungen gefunden. Eine Uebersicht über die gewonnenen Resultate gewährt die folgende Zusammenstellung:

Druck	Temper.	Druck	Temper.	Druck	Temper.
1 mm	—24°	1 Atm.	—11.5°	25 Atm.	—2.9°
10 »	—21.8°	1.5 »	—12.6°	100 »	—1.6°
100 »	—15.1°	2 »	—14.0°	250 »	+0.3°
300 »	—12.5°	2.5 »	—15.5°	—	—
525 »	—11.3°	3 »	—14.0°	—	—
—	—	4 »	—11.0°	—	—
—	—	5 »	— 3.7°	—	—
		10.5 »	— 3.3°		

Es sind in dieser Tabelle die Temperaturen angegeben, bei welchen das dissociationsfähige Hydrat unter verschiedenen Drucken des gasförmigen Bromwasserstoffs bestehen kann. Dieselben steigen nach diesen Angaben mit zunehmendem Druck von den niedrigsten beobachteten Werthen an, bis bei 525 mm die Temperatur — 11.3° erreicht ist. An dieser Stelle begegnet man dem ersten der singulären Punkte der Dissociationscurve, auf welche Verfasser schon bei seinen früheren Untersuchungen aufmerksam gemacht hat. Die gesättigte Lösung des Bromwasserstoffs hat nämlich bei —11.3 unter dem Drucke von 525 mm genau dieselbe Zusammensetzung wie das feste Hydrat $HBr + 2H_2O$. Der Verfasser hat sich davon durch besondere Versuche überzeugt, die in der ersteren Mittheilung beschrieben sind. Das feste Hydrat kann

daher unter jenen Umständen ohne Gasverlust in die gesättigte Lösung übergehen. Es schmilzt in verschlossenem Gefässe bei —11.3° scheinbar, indem es sich vollständig zersetzt. — Bei Ueberschuss von Bromwasserstoff unter grösserem Druck kann es jedoch in höheren Temperaturen noch bestehen bleiben. Bei —3.3° unter einem Drucke von 10.5 Atm. wird alsdann ein zweiter singulärer Punkt erreicht. Der gasförmige Bromwasserstoff wird hier durch die Dissociationsspannung condensirt. Um das Hydrat in noch höheren Temperaturen zu erhalten, muss man dasselbe in Gegenwart flüssiger Bromwasserstoffsäure comprimiren. Unter einem Drucke von 250 Atm. zersetzt sich in diesem Falle das Hydrat erst bei +0.3°.

Soweit hatte sich Entsprechendes schon bei dem Hydrate des Chlorwasserstoffs nach früheren Beobachtungen ergeben. Zwischen den beiden singulären Punkten aber, welche bei dem Hydrate des Bromwasserstoffs durch ein grösseres Temperaturintervall getrennt sind, zeigte sich ein höchst bemerkenswerther Verlauf der Dissociationsspannung. Denkt man sich dieselbe durch eine Curve dargestellt, so erkennt man, dass von 10.5 Atm. und —3.3° abwärts zunächst Druck und Temperatur gleichzeitig regelmässig abnehmen, bis bei —15.5° die Dissociationsspannung noch 2.5 Atm. beträgt. Dann aber wendet sich die Curve rückwärts. Abnehmenden Drucken entsprechen zunehmende Temperaturen, ein Verhalten, welches in der Dissociationslehre bisher ohne Analogie dasteht. Erst bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre, bei —11.5°, tritt eine zweite rasche Wendung der Curve ein, durch welche sich dieselbe an das zuerst beschriebene Stück unter —11.3° anschliesst.

Zwischen —11.5° und —15.5° gehören nach der gedachten Curve zu jeder Temperatur drei verschiedene Drucke. Der niedrigste der selben (bei —14° z. B. 150 *mm*) gestattet eben die Bildung des festen Hydrates. Unterhalb dieses Druckes muss sich das Hydrat dissociiren, oberhalb desselben kann es bestehen, so lange nicht der zweite zu der Temperatur gehörige Werth (ca. 2 Atm. bei —14°) überschritten wird. Denn an dieser Grenze, welche durch den rückwärts gekrümmten Theil der Dissociationscurve bestimmt ist, bewirkt eine Zunahme des Druckes bei constanter Temperatur Zersetzung. — Wird der Druck noch weiter gesteigert bis über den dritten zur betreffenden Temperatur gehörigen Werth hinaus (über 3 Atm. bei —14°), so kann von Neuem das feste Hydrat sich bilden und bestehen. Der Verfasser hat diese abwechselnde Bildung und Zersetzung des Hydrates bei constanter Temperatur unter wachsendem Druck mehrfach direct zu beobachten Gelegenheit gehabt.

Verfasser theilt noch mit, dass van der Waals aus den Grundsätzen der Thermodynamik eine Formel entwickelt habe, welche die beobachteten eigenthümlichen Erscheinungen erklären kann. Um diese

Formel näher zu prüfen, muss zuvor noch die Zusammensetzung der Bromwasserstofflösungen, welche unter höheren Drucken neben dem partiell zersetzten Hydrate bestehen, bestimmt werden. Horstmann.

Ueber die Bestimmung der Capillaritätsconstanten einiger wässeriger und alkoholischer Lösungen durch Beobachtung der Steighöhen im capillaren Rohre von J. Traube (*J. f. pr. Chem.* N. F. 31, 177.) Die umfangreiche Arbeit schliesst sich an das früher in *diesen Berichten* (XVII, 2294b) Mitgetheilte an. Sie behandelt eingehend empirische Beziehungen der Capillaritätsconstanten von Lösungen zu der Concentration, zu der Cohäsion der Bestandtheile und zu dem Molekulargewichte und der Constitution der gelösten Stoffe. Hier möge nur hervorgehoben werden, dass der Verfasser eine Verschiedenheit der Cohäsion isomerer Verbindungen auch an den Derivaten des Benzols constatiren konnte. In vierprocentiger wässeriger Lösung ergab z. B. das Resorcin die Capillaritätsconstante $a^2 = 14.12$, das Hydrochinon dagegen $a^2 = 13.51$. Horstmann.

Ueber die Zuverlässigkeit elektrischer Widerstandsbestimmungen mit Wechselströmen von W. Ostwald (*J. f. pr. Chem.* N. F. 21, 219.) Der Verfasser stellt erhobenen Zweifeln gegenüber experimentell fest, dass die von ihm benutzte (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 96) Methode der Widerstandsbestimmung mittelst Wechselströmen auch bei organischen Säuren zuverlässige Resultate ergiebt. Horstmann.

Studien zur chemischen Dynamik. Vierte Abhandlung: Die Inversion des Rohrzuckers II, von W. Ostwald (*J. f. pr. Chem.* N. F. 31, 307). Mit Bezug auf frühere Mittheilungen (*diese Berichte* XVII, Ref. 397, XVIII, Ref. 96) vergleicht Verfasser die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers unter dem Einfluss verschiedener Säuren mit dem elektrischen Leitungsvermögen der letzteren bei wechselnder Verdünnung. Er kommt zu dem Schlusse, dass die früher an verschiedenen Säuren gefundene nahe Proportionalität der Reactionsgeschwindigkeit und des elektrischen Leitvermögens sich annähernd auch bei sehr verschiedenen Concentrationen bewährt. Doch ist ein vollständiger Parallelismus nicht vorhanden. Als Ursache der Störung ist die Gegenwart des Zuckers erkannt worden, durch welche eine um so grössere Beschleunigung bewirkt wird, je mehr Zucker im Verhältniss zur Säure zugegen ist. Horstmann.

Ueber die Basicität der Unterschwefelsäure von H. Trey (*J. f. pr. Chem.* N. F. 31, 223). W. Ostwald hat gelegentlich darauf aufmerksam gemacht, dass die lösende Kraft, welche einbasische Säuren (Salzsäure, Salpetersäure) auf unlösliche Salze ausüben können, durch die Gegenwart ihrer Neutralsalze verstärkt wird, während die Wirkung

zweibasischer Säuren (Schwefelsäure) durch Hinzufügen ihrer Salze abgeschwächt wird. Einen entsprechenden Unterschied constatirt der Verfasser bei der Zersetzung des Methylacetates (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 37) durch verschiedene Säuren. Die Geschwindigkeit dieser Zersetzung nimmt zu, wenn neben Chlorwasserstoff oder Salpetersäure ein lösliches Chlorid oder Nitrat zugegen ist, sie wird dagegen kleiner, wenn man Schwefelsäure anwendet und ein Sulfat hinzufügt. Die Unterschwefelsäure stellt sich nun nach den Beobachtungen des Verfassers neben die einbasischen Säuren, insofern sie für sich allein das Methylacetat langsamer zersetzt, als in Gegenwart eines ihrer Salze. Der Verfasser zieht daraus den kühnen Schluss, dass die Unterschwefelsäure eine einbasische Säure mit der Formel SO_3H sei, und dass folglich der Schwefel darin fünfwerthig wirke. Horstmann.

Bedingungen chemischer Veränderungen in Gasen: Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff von H. B. Dixon (*Phil. Trans. roy. Soc.* 1884, 617). Die ausgedehnte Arbeit des Verfassers ergänzt in dankenswerther Weise die Ergebnisse früherer Untersuchungen über das chemische Gleichgewicht, welches sich bei der unvollständigen Verbrennung von Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemischen herstellt. Der Verfasser constatirt zunächst durch zahlreiche und mannichfaltige Versuche, dass Kohlenoxyd mit Sauerstoff um so schwieriger durch den elektrischen Funken entzündet werden kann, und um so langsamer verbrennt, je sorgfältiger die Gase von Wasserdampf befreit sind. Daraus schliesst er, dass das Kohlenoxyd überhaupt nicht direct durch den Sauerstoff oxydirt werde, sondern durch Vermittlung des Wasserdampfes. Der Wasserdampf übertrage den Sauerstoff auf das Kohlenoxyd. — Das chemische Gleichgewicht kann unter dieser Voraussetzung bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen auch nur durch die Reaction zwischen dem ursprünglich entstehenden Wasserdampf und dem Kohlenoxyd herbeigeführt werden, welche Reaction durch die reciproke Umsetzung zwischen Kohlendioxyd und Wasserstoff begrenzt wird (vergl. *diese Berichte* XII, 68).

Als Bedingung des Gleichgewichtes findet der Verfasser bestätigt, dass am Ende der Reaction das Product der Mengen von Kohlenoxyd und Wasserdampf (in Molekulargewichten) gleich sein müsse dem Product der Mengen von Kohlendioxyd und Wasserstoff, letzteres multiplicirt mit einer Constanten, dem sog. Affinitätscoëfficienten. Diesen Coëfficienten findet der Verfasser kleiner und in weiteren Grenzen constant, als es nach früheren Beobachtungen schien. Die Resultate Bunsen's und des Referenten sind nach dem Verfasser dadurch beeinträchtigt, dass sich ein Theil des gebildeten Wasserdampfes auf den kalten Wänden des Eudiometers niederschlagen konnte, bevor die ganze Gasmasse soweit sich abgekühlt hatte, dass die mög-

lichen Reactionen zum Stillstand kamen. In Folge dessen bildete sich verhältnissmässig zu wenig Kohlendioxyd und der Affinitätscoëfficient berechnete sich zu gross. Diese Ansicht begründet der Verfasser durch Versuche, welche zeigen, dass das Verhältniss der Verbrennungsproducte nur so lange von der Temperatur der Gasmischung vor der Explosion abhängig erscheint (vergl. C. Boetsch, *diese Berichte* XV, Ref. 522), als dieselbe eine Condensation von Wasserdämpfen bei der herrschenden Spannung gestattet, dass dagegen die Anfangstemperatur keinen Einfluss mehr hat, sobald sie hoch genug ist, um die Condensation zu verhindern. Der Verfasser glaubt diese Unabhängigkeit des beobachteten Gleichgewichtszustandes von der Anfangstemperatur a priori erwarten zu dürfen, da sich dieser Zustand stets in demselben Temperaturintervall herstellt, nämlich während der Abkühlung der Gasmischung von der hohen Verbrennungstemperatur bis zu derjenigen Temperaturgrenze, bei welcher die Gase nicht mehr aufeinander einzuwirken vermögen.

Der Verfasser findet ferner wie Boetsch, dass das Gleichgewicht in gewissem Grade von dem Drucke abhängig ist. Doch glaubt er aus seinen Versuchen schliessen zu dürfen, dass für jede Gasmischung eine Grenze existire, über welcher die Steigerung des Druckes keinen Einfluss mehr auf das Resultat habe. Zum Beweise führt er u. A. folgende Beobachtungsreihe an: Als eine Mischung von 51.7 CO und 48.3 H_2 mit 15.4 O_2 gemischt und entzündet wurde, bildeten sich

unter	150	200	300	400	1000 mm Druck
	9.7	9.6	8.9	9.1	8.7 CO_2

Die Menge der gebildeten Kohlensäure nimmt also von 150 bis 300 mm ab, bleibt aber von da bis 1000 mm nahe constant. — Die fragliche Grenze liegt um so höher, je weniger Sauerstoff in der Mischung enthalten ist; in den meisten Fällen war sie bei 1000 mm überschritten, doch zeigte sich bei den sauerstoffärmsten der untersuchten Gemische (8.5 O_2 auf 100 Moleküle der brennbaren Gase) das Resultat noch bis zu 2000 mm von dem Drucke abhängig. — In welcher Weise der Einfluss des Druckes zu Stande kommt, versucht der Verfasser nicht zu erklären.

Das Ergebniss der Verbrennung wird endlich durch Beimischung eines indifferenten Gases (Stickstoff) abgeändert in derselben Richtung, wie durch Verminderung des Druckes. Auf diesen Umstand führt der Verfasser auch Unregelmässigkeiten zurück, welche sich zeigen, wenn der vorhandene Wasserstoff nicht ausreicht, um den zugesetzten Sauerstoff vollständig in Wasserdampf überzuführen. In diesem Falle bleibt ein Theil des Sauerstoffs anfänglich unverbunden und wirkt wie ein indifferentes Gas, bis eine entsprechende Menge Kohlenoxyd durch Vermittlung des Wasserdampfes oxydirt ist, da ja nach der Voraus-

setzung der Sauerstoff sich nicht direct mit dem Kohlenoxyd verbinden kann.

Vermeidet man nun die erkannten störenden Umstände, indem man die Gegenwart eines indifferenten Gases ausschliesst, und Druck und Temperatur hoch genug wählt, so bleibt immer noch ein umfangreiches Gebiet, auf welchem das oben ausgesprochene Gesetz mit sehr grosser Genauigkeit den durch die unvollständige Verbrennung erzielten Gleichgewichtszustand beherrscht. Die Grenzen, in welchen dies zutrifft, werden etwa durch folgende Beobachtungen bezeichnet, welche unter 1000 mm Druck bei 80—100° ausgeführt sind:

Vor der Explosion			Nach der Explosion				Aff.-Coëff.
O_2	CO	H_2	CO	CO_2	H_2	H_2O	$k = \frac{CO \times H_2O}{CO_2 \times H_2}$
12.4	67.9	32.1	56.9	11.0	18.2	13.9	3.96
17.3	61.6	38.4	47.5	14.1	17.8	20.6	3.93
15.4	51.7	48.3	42.9	8.7	26.6	21.8	4.0
15.9	24.5	75.5	21.2	3.3	47.0	28.5	4.0
25.9	24.5	75.5	17.9	6.6	30.4	45.1	4.0
17.2	18.3	81.7	15.8	2.5	49.9	31.8	3.98

Man sieht hieraus, dass der Affinitätscoëfficient k sehr nahe constant gleich 4 bleibt, während der Wasserstoffgehalt der angewandten Mischungen ungefähr zwischen 30 und 80 pCt., die gesammte Menge der verbrannten Gase zwischen 25 und 51 pCt., und die Menge des gebildeten Wasserdampfes zwischen 13 und 45 pCt. wechselt.

Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann (*Journ. pr. Chem.* 81, 273—306). Die früher (*diese Berichte* XII, 1012) vom Verfasser angegebene Methode, nach welcher die zu untersuchenden Stoffe in einem kleinen, unter Wasser befindlichen Platincylinder mit chlorsaurem Kali verbrannt werden, so dass die Verbrennungsgase durch das Wasser schreiten und die hervorgebrachte Temperatur an der Erwärmung des Wassers gemessen werden kann, hat sich in einer Reihe von Jahren vollständig bewährt. Man erhält immer zuverlässige Resultate, sobald man für ein geeignetes Mischungsverhältniss der Materialien sorgt, durch passende Zusätze von unverbrennlicher Substanz, wie Bimssteinpulver, die Verbrennungsgeschwindigkeit mässigt, oder sie durch Beigabe von leicht verbrennlichen Körpern von bekanntem Werthe steigert. Vorversuche belehren über die Menge der zu gebenden Zusätze. Der Apparat hat mannigfache Veränderungen erfahren. Ausser der Patrone ist jetzt auch die Taucherglocke aus Platin construirt. Das grosse Wassergefäss und das Rührwerk können auch aus Platin bestehen; doch ist dies nicht unumgänglich nöthig. Die Isolirung wird durch eine, von einem

Wassermantel von 34 Liter Inhalt begrenzte, doppelte Luftschicht hergestellt, nach Berthelot's Vorgang (*Mécanique chimique* I, 167). Die Entzündung erfolgt durch einen, durch die erweiterte Röhre der Taucherglocke geführten, von zwei Chromsäureelementen zum Glühen erhitzten Platindraht. Die Resultate sind in folgender Tabelle verzeichnet:

Menschen- und Thierfett (Mittel aus 23 Beobachtungen)	9365 [1]
Butterfett	9192
Leinöl	9323
Olivenöl	9328
Baumöl, andere Sorte	9471
Mohnöl	9442
Rüböl 1. Sorte	9489
» 2. Sorte	9619

Aetherextract von	Leinsamen	9130
	Hanfsamen	9214
	Mohnsamen	9335
	Senfsamen	9407
	Rapssamen	9457
	Rübensamen	9467
	Wiesenheu	8798
	Kleeheu	9005
Japan. Wachs v. Rhus succedanea		8999
Myrica-Wachs v. Myrica cerifera		8974
Carnauba-Wachs von Copernicia cerifera		10091

Das japanische Wachs besteht seiner Hauptmasse nach aus Dipalmitin. Das Carnauba-Wachs enthält Cerotinsäure-Copernicyläther.

Blutfibrin	5511 Cal.
Eieralbumin	5579 »
Caseïn	5717 »
Kryst. Eiweiss	5598 »
Paraglobulin	5637 »
Conglutin	5362 »
Mittel aller Eiweissstoffe	5567 »
Trocknes Fleisch (Filet) mit 18 pCt. Fett	6036 Cal.
auf fettfreies Fleisch berechnet	5307 »
nach der Entfettung gefunden	5324 »
Roggenbrot, getrocknet	4421 »
» frisch	2727 »
Weizenbrot, getrocknet	4302 »
» frisch	2807 »

Harnstoff	2465 Cal.
Hippursäure	5642 »
Harnsäure	2621 »
Glycocoll	3053 »
Asparagin	3428 »

[1]) Calorien pro Gramm Substanz.

Die von von Rechenberg (*diese Berichte* XIII, 1738) früher angegebenen Wärmewerthe der Kohlehydrate haben sich als fehlerfrei erwiesen; sie wurden neu ermittelt:

Dextrose, wasserfrei	3692	Cal.	Rohrzucker	3866	Cal.
Lactose	3659	»	Milchzucker, wasserfrei	3877	»
Arabinose	3695	»	» kryst. . .	3663	»
Melitose, wasserfrei	3880	»	Cellulose	4146	»
Arabinsäure . . .	4004	»	Stärkemehl	4123	»
Inulin	4070	»	Mannit	3939	»
Dulcit	3908	»	Erythrit	4075	»

Mittel versch. Paraffine, Schmp. 34—74°	11140	Cal.
Naphtalin	9295	»
Anthracen	9247	»

Aus der Verbrennungswärme des Anthracens ergiebt sich die Bildungswärme = 15034 Cal. Bei der Bildung des Naphtalins und Anthracens aus den Elementen wird Wärme frei; entgegen den früheren Angaben von von Rechenberg. Betrachtet man aber die Bildung von Naphtalin und Anthracen als eine Polymerisation des Benzols unter Abspaltung von Aethylen, so erfolgt die Bildung des Naphtalins ebenfalls unter Freiwerden von Wärme, während bei der des Anthracens weder Wärme frei, noch gebunden wird.

Caprinsäure . .	8463	Cal.	Myristinsäure .	9004	Cal.
Palmitinsäure .	9226	»	Stearinsäure . .	9429	»
Oxalsäure . . .	571	»	Malonsäure . .	1960	»
Bernsteinsäure .	3019	»	Korksäure . .	5562	»
Weinsäure . . .	1745	»	Citronensäure .	2397	»
Benzoësäure . .	6281	»	Salicylsäure . .	5162	»
Phtalsäure . . .	4560	»			

Cetylalkohol .	10348	Cal.	Glycerin	4317	Cal.
Phenol . . .	7681	»	Resorcin	6098	»
Brenzcatechin .	6075	»	Pyrogallol	4891	»
Thymol . . .	8856	»	Palmitinsäure-Cetyläther	10153	»
Trimyristin . .	9085	»			

Aus den bekannten Wärmewerthen der Componenten und der Verbindung lässt sich die bei der Entstehung der Aether aus Säure und Alkohol stattfindende Wärmetönung für Palmitinsäure-Cetyläther = —7368 Cal., für Trimyristin = —3470 Cal. berechnen. Diese negative Wärmetönung bei der Bildung zusammengesetzter Aether ist für andere Aether schon bekannt. In einer späteren Abhandlung will

der Verfasser auf diesen Punkt, sowie auf eine Reihe von Beziehungen, welche sich aus den gewonnenen Zahlen ableiten lassen, zurückkommen. Schotten.

Calorimetrische Untersuchung über den Einfluss des Härtens und Hämmerns auf Gussstahl von Osmond (*Compt. rend.* **100**, 1228—1231). Verfasser findet beim Auflösen verschiedener Gussstahlsorten in Kupferoxydammoniaklösung, dass die Härtung und Hämmerung eine gesteigerte Wärmeentwicklung zur Folge hat, und dass die Wärme mit steigendem Kohlenstoffgehalt des Eisens wächst. Verfasser glaubt, dass Eisen in zwei Modificationen, nämlich in einer krystallinischen (α) und einer amorphen (β) auftritt; erstere entsteht beim Ausglühen in Rothgluth und nachherigem langsamem Abkühlen und geht durch bleibende Deformation bei niedriger Temperatur oder durch plötzliche Abkühlung, jedoch nur bei Gegenwart von Kohlenstoff (Mangan, Wolfram), in die β-Modification über. Gabriel.

Zusammensetzung und Verbrennungswärme einer Ruhrkohle von Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* **100**, 1298—1301). Die untersuchte Probe aus Altendorf (Ruhrbecken) enthielt abzüglich 1.10 bis 2.27 pCt. Asche, 83.87 pCt. Coke, 6.05 flüchtigen Kohlenstoff, 4.11 Wasserstoff, 1.0 Stickstoff, 1.0 Schwefel und 3.97 Sauerstoff; sie gab bei der Verbrennung 9111 Cal., d. h. einen höheren Werth, als er sich aus der Zusammensetzung berechnet. Eine richtige Berechnung ist unmöglich, weil man die Verbindungsform der Elemente in der Kohle nicht kennt (vgl. auch Scheurer-Kestner und Meunier-Dollfus (*diese Berichte* VI, 1555). Im Allgemeinen steigt die Verbrennungswärme einer Kohle mit der aus ihr erhältlichen Coke. Gabriel.

Zufällige Explosionen, erzeugt durch nicht explosive Flüssigkeiten von Sir Frederick Abel (*Chem. News* **51**, 183—187, 194—198, 209—211). Der Aufsatz enthält eine interessante Beschreibung von Explosionen und Feuersbrünsten auf Schiffen und am Lande, zu welchen die Leichtentzündlichkeit von Kohlenwasserstoffen die Veranlassung gegeben hat; die Ursache zur Entstehung des Brandes wird in jedem einzelnen Falle erörtert. Daran schliesst sich eine chronologische Uebersicht der Industrie der Steinöllampen. Die Bedingungen, welche zu den sogenannten Explosionen der Petroleumlampen führen, werden besprochen und zur Vermeidung derselben schliesslich folgende Regeln gegeben:

1. Es ist wünschenswerth, dass das Reservoir der Lampe von Metall sei; es sollte keine Oeffnung nach aussen haben und keinen mit dem Brenner communicirenden Kanal, wenn er nicht durch Metallgase gesperrt ist oder einen geringeren Durchmesser hat als 0.04 Zoll.

2. Der Docht muss aus weichem Gewebe sein und soll die für ihn bestimmte Oeffnung ganz ausfüllen, ohne jedoch gepresst zu werden; er muss zum Gebrauch vollkommen trocken sein, nur wenig länger, als der Höhe des Reservoirs entspricht, und er soll niemals zu einer geringeren Tiefe eintauchen als bis zu $^1/_3$ der Tiefe des Reservoirs.

3. Das Reservoir soll vor jedesmaligem Gebrauch der Lampe nahezu gefüllt werden.

4. Das Herabschrauben des Dochtes zum Zwecke der Verkleinerung der Flamme darf nicht zu weit geschehen; es sollte womöglich vermieden werden.

5. Soll die Lampe ausgelöscht werden, so verkleinere man die Flamme bis sie kaum mehr leuchtet, hebe den Mund bis zum Gipfel des Cylinders und blase scharf gegen (across) seine Oeffnung; die Lampe soll dabei auf einer festen Unterlage stehen. Myllus.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Himmelskörper von A. Kleiber (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1), 147—171). Von bereits bekannten Daten ausgehend, untersuchte Verfasser in der vorliegenden Abhandlung die Stellung derjenigen Elemente im periodischen System, deren Vorhandensein in den Himmelskörpern nachgewiesen worden ist, und geht hierbei von der Voraussetzung aus, dass diese Stellung nicht zufällig sein kann, da ja zwischen den Eigenschaften der Elemente, die als Functionen der Atomgewichte betrachtet werden, und der Verbreitung der Elemente in der Natur eine gewisse Abhängigkeit bestehen muss. Seine Untersuchung führt ihn nun zu folgenden Schlussfolgerungen:

Die Elemente, die in den Himmelskörpern vorhanden sind, besitzen einige allgemeine Eigenschaften, welche aus der Stellung dieser Elemente im periodischen System zu ersehen sind.

Mit Ausnahme des Bors sind in den Himmelskörpern alle Elemente von geringem Atomgewichte verbreitet, während von den ein grosses Atomgewicht besitzenden Elementen nur die leicht flüssigen Metalle vorkommen.

In den Meteoriten fällt das Nichtvorhandensein des Zinks und Bors und die Gegenwart des Bleies, als einzigen Repräsentanten der schweren Metalle, auf.

Sehr verbreitet sind die Analoga des Eisens, während die Elemente der Platingruppe bis jetzt noch in keinem der spektroskopisch untersuchten Himmelskörper aufgefunden worden sind.

Die Hypothese von Lockyer über die Dissociation der Elemente kann nach den von demselben zu deren Bestätigung angeführten Thatsachen nicht als bewiesen angesehen werden.

Die Untersuchung der Kometenschweife gehört bis jetzt zu den von der physikalischen Astronomie noch nicht entschiedenen Fragen. Jawein.

Ueber die reducirenden Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxyds von Martinon (*Bull. Soc. Chim.* **48**, 355—359). Während Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung auf Mangandioxyd in der Weise einwirkt, dass auf 1 Molekül des ersteren 2 Volumen Sauerstoff sich entwickeln: $MnO(O + H_2)O_2 + 2HCl = MnCl_2 + 2H_2O + O_2$, tritt in Gegenwart eines Alkalis nur 1 Volum Sauerstoff aus, während das Mangansuperoxyd sich unverändert wiederfindet. Verfasser ist der Ansicht, dass im letzteren Falle gleichfalls MnO_2 zunächst zu Manganoxydul reducirt wird, welches jedoch in der alkalischen Flüssigkeit durch einen Theil des frei werdenden Sauerstoffs wieder oxydirt wird. Mangansesquioxyd wird durch H_2O_2 in saurer Lösung im Sinne der Gleichung: $Mn_2O_2(O + H_2)O_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 3H_2O + O_2$ zersetzt, bei Anwesenheit von Alkali wird ersteres zuvor in Mangansuperoxyd verwandelt, welch' letzteres alsdann die völlige Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds bewirkt. In analoger Weise, allein weit schwächer, wirkt H_2O_2 auf Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4; in alkalischer Flüssigkeit wird nur ein kleiner Theil des letzteren in MnO_2 übergeführt. — Fügt man Kaliumpermanganat zu einer sauren Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, so tritt folgende Zersetzung ein: $K_2Mn_2O_3(O_5 + 5H_2)O_2 + 6HCl = 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O + 10O$; es wird also der ganze Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds entwickelt. Diese Reaction lässt sich zur quantitativen Bestimmung von H_2O_2 verwenden. — Setzt man aber angesäuertes H_2O_2 zu Kaliumpermanganat, so verläuft die Reaction in zwei Phasen; zunächst wird, wie oben angedeutet, der ganze Sauerstoffgehalt des H_2O_2 entwickelt, alsdann wirkt das gebildete Manganchlorür auf Kaliumpermanganat nach der Gleichung: $6KMnO_4 + 9MnCl_2 + 16H_2O = 6KCl + 12HCl + 5Mn_3O_3H_4$, so dass der ganze Process sich durch folgenden Ausdruck wiedergeben lässt: $3K_2Mn_2O_8 + 9H_2O_2 + 6HCl = 6KCl + 2(Mn_3O_8H_4) + 18O + 8H_2O$. — Wird H_2O_2 in neutraler oder alkalischer Lösung zu Kaliumpermanganat gesetzt, so vollzieht sich die Reaction nach der Gleichung: $K_2Mn_2O_4(O_4 + 4H_2)O_2 = 2KHO + Mn_2O_6H_6 + 4O_2$. Fügt man umgekehrt $K_2Mn_2O_8$ zu H_2O_2, so geht zunächst derselbe Process vor sich, allein in der zweiten Phase der Reaction wird das gebildete Mangansesquioxyd durch H_2O_2 zu MnO_2 oxydirt, welches die weitere Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds bewirkt. — Auf Bleisuperoxyd wirkt H_2O_2 in analoger Weise, wie auf das entsprechende Oxyd des Mangans. Quecksilberoxyd wird nur in Gegenwart von Alkali reducirt: $2HgO + H_2O_2 = Hg_2O + H_2O + O_2$. Hinsichtlich der Bestimmung von H_2O_2 in sehr verdünnter Lösung (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 35) empfiehlt Verfasser, statt in alkalischer, in saurer Lösung zu operiren; man erhält alsdann das doppelte Volumen Sauerstoff.

Rubemann.

Ueber Cuprammoniumsulfat und ein basisches Kupfersulfat von G. André (*Compt. rend.* 100, 1138—1140). Durch genügend langes Einleiten von Ammoniakgas in gekühlte, concentrirte Kupfersulfatlösung fällt schliesslich alles Kupfer als Cuprammoniumsulfat, $CuSO_4 . 4 NH_3 . H_2O$. Erhitzt man die Lösung dieses Salzes 5 Stunden auf 200°, so scheidet sich schwarzes, fast reines Kupferoxyd aus. Eine wässerige Lösung des Cuprammoniumsalzes giebt in Berührung mit metallischem Kupfer eine anfangs schwarze, nach und nach sich apfelgrün färbende Abscheidung von der Formel $2 SO_3 . 7 CuO 7 H_2O$ (bei 100° getrocknet); dasselbe basische Sulfat kann, ausser auf bereits bekannten Wegen, bereitet werden: 1) wenn man das durch unzureichende Menge von Ammoniak in Kupfervitriol entstehende basische Sulfat mit Ammoniumsulfat erwärmt; 2) wenn man Ammoniumsulfat mit Kupferoxyd sättigt und die Lösung entweder mit Wasser auf 200° erhitzt oder sie in Wasser giesst und die entstehende blaue Fällung, $SO_3 . 4 CuO . 16 H_2O$, mit Ammonsulfatlösung erwärmt; 3) wenn gleiche Volume gesättigter Kupfersulfat- und Cuprammoniumlösung vermischt oder auf 150° erhitzt werden. Gabriel.

Ueber die Dimorphie des Tellurigsäureanhydrids und über einige seiner Verbindungen von D. Klein und J. Morel (*Compt. rend.* 100, 1140—1143). Tellurigsäureanhydrid krystallisirt auf nassem Wege in quadratischen, den regulären sehr ähnlichen Octaëdern, auf trockenem Wege in orthorhombischen Prismen; an ersteren wurde die Dichte 5.65—5.68, an letzteren die Dichte 5.88—5.91 bei 0° beobachtet. Basisches Tellurnitrat, $4 TeO_2 . N_2O_5 + 1.5 H_2O$ (*diese Berichte* XVII, 403 Ref.) krystallisirt in orthorhombischen Prismen. Kaliumhexatellurit, $K_2O . 6 TeO_2 + 2 H_2O$, erhält man als leichtes, weisses, amorphes, durch kochendes Wasser nicht zerfallendes, wenig lösliches Pulver, wenn man Oxalsäure mit Kaliumtellurit zusammenbringt. Tellurphosphat, welches sich beim Verdunsten einer Lösung von telluriger Säure in concentrirter Phosphorsäure als weisses Pulver abscheidet, war nicht von constanter Zusammensetzung erhältlich. Tellurbrechweinsteine entstehen durch Einwirkung der Wein- und Citronensäure auf Kalium-, Natrium- und Lithiumtellurit. Gabriel.

Ueber Aluminiumoxychloride von P. Hautefeuille und A. Perrey (*Compt. rend.* 100, 1219—1220). Erhitzt man ein Stück Aluminium auf beginnende Rothgluth und leitet Sauerstoff und Aluminiumchloriddampf darüber, so geräth es in Weissgluth und spaltet sich in weisse, durchsichtige Blättchen, welche graue Flecken von Silicium zeigen; letzteres verbrennt nach dem Aluminium. Die hierbei entstandenen Aluminiumoxychloride sind um so sauerstoffreicher, je höher die Temperatur war; sie enthalten auf 1 Aequivalent Chlor 2.6 bis 7.5 Aequivalente Sauerstoff, scheinen also auf 1 Aequivalent Chlorid

2—8 Aequivalente Oxyd zu enthalten. Auf je 2 Aequivalente verschwundenen Metalls sind 3 Aequivalente Sauerstoff vorhanden, also ist das Aluminiumchlorid nicht zersetzt worden. Im Chlorsauerstoffgemisch verbrannte Aluminium ebenfalls zu Oxychloriden, deren Chlorgehalt jedoch im Maximum 1 Aequivalent Chlor auf 5 Aequivalente Sauerstoff betrug. Die Oxychloride sind krystallinisch, wirken auf polarisirtes Licht, verlieren das Chlor bei heller Rothgluth und werden durch Wasser zersetzt. Gabriel.

Ueber sichtliche Verflüchtigung des Siliciums bei 440° von A. Perrey (*Compt. rend.* 100, 1220—1221). Wenn Aluminiumchloriddämpfe bei 440° über Aluminium streichen, so wird eine amorphe Substanz verflüchtigt, welche entweder als zartes Pulver oder als Metallspiegel auftritt und aus Aluminium mit viel Eisen und wenig Aluminium besteht. Gabriel.

Einwirkung des Aluminiums auf Aluminiumchlorid von C. Friedel und L. Roux (*Compt. rend.* 100, 1191—1193). Wird ein Gemisch von Blattaluminium mit Aluminiumchlorid in senkrecht stehenden, mit Kohlensäure gefüllten Glasröhren erhitzt, so findet bei 300° (im Benzophenondampf) nur geringe, bei der Siedetemperatur des Quecksilbers etwas stärkere Einwirkung auf das Metall statt, während sich gleichzeitig an den kälteren Theilen des Rohres grosse, wohlausgebildete Krystalle des Chlorids absetzen, welche an Glanz und Durchsichtigkeit schönen Glaskrystallen gleichen. Bei der Temperatur des siedenden Schwefels bedeckt sich das Metall mit einer braunen und die Rohrwandung über dem Metall mit einer grauen, metallähnlichen Substanz, welche nach Verjagung des Aluminiumchlorids Aluminium, Silicium und Chlor enthält und ein Gemisch von Aluminiumchlorür und amorphem Silicium zu sein scheint. Erhitzt man Brom (2 Atome) mit Aluminium (1 Atom) in ähnlicher Weise, so resultirt neben Aluminiumbromid unverändertes Metall und ein graubrauner Beschlag. Siliciumchloriddampf setzt sich bei Dunkelrothgluth mit Aluminium in Aluminiumchlorid und Silicium um. Gabriel.

Ueber die Darstellung der Arsensäure und die Existenz von Verbindungen zwischen arseniger und Arsensäure von A. Joly (*Compt. rend.* 100, 1221—1224). Aus der durch Einwirkung von käuflicher Salpetersäure (25—30 cc) auf arsenige Säure (100 g) resultirenden Flüssigkeit isolirte Verfasser Krystallnädelchen von der Formel $2\,As_2O_5 . 3\,As_2O_3 . Aq$ resp. feine Nädelchen von der Formel $As_2O_5 . As_2O_3 . Aq$. Diese Verbindungen zerfallen durch Wasser. Bei 100° und in 20 Stunden nimmt eine salzsaure Arsenigsäurelösung in Berührung mit Platinblech etwa die Hälfte, dagegen die Lösung eines Arsenits $^4/_5$ des zur völligen Oxydation nöthigen Sauerstoffs auf. Gabriel.

Ueber die Verbindungsgrenze zwischen den Bicarbonaten des Magnesiums und des Kaliums von R. Engel (*Compt. rend.* 100, 1224—1227). Nach früheren Versuchen des Verfassers verbindet sich Kalium- mit Magnesiumbicarbonat unter Kohlensäureaustritt zu dem Sesquicarbonat $MgCO_3 . HRCO_3 + 4 H_2O$ er bestimmt nunmehr den Gleichgewichtszustand bei Einwirkung beider Bicarbonate aufeinander: 1) unter verschiedenen Drucken der Kohlensäure (durch welche das Magnesiumcarbonat als Bicarbonat in Lösung erhalten wird, und 2) unter gleichem Druck bei wechselndem Mengenverhältniss der beiden Bicarbonate. Es ergiebt sich ad 1), dass der Zerfall des Doppelsalzes bei gleicher Temperatur mit dem Druck der Kohlensäure steigt, und ad 2) die Beziehung $y = \sqrt{2\alpha - x}$, wenn x resp. y die zur Neutralisation des in 10 cc Lösung befindlichen Kaliumbicarbonates resp. Magnesiumcarbonates nöthige Schwefelsäuremenge und α eine Constante (= 6.25) bedeuten. Gabriel.

Ueber ein Chromchlorürchlorhydrat von Recoura (*Compt. rend.* 100, 1227—1228). Durch concentrirte Chromchlorürlösung leitet man unter Kühlung trocknen, völlig sauerstofffreien Chlorwasserstoff, bis die anfänglich blaue Fällung bläulichweiss geworden ist; sie bildet alsdann ein feines Pulver, giebt schon bei 20° Chlorwasserstoff ab, ist bei 0° beständig und zeigt nach Waschen mit luftfreiem Benzol und Trocknen in reinem Chlorwasserstoff die Formel $2 HCl . 3 CrCl_2 . 13 H_2O$. Gabriel.

Zur Frage über das Bleitetrachlorid von J. Nikoljukin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 [1], 207—210). Durch Analysen des beim Einwirken von Salzsäure auf Bleihyperoxyd entstehenden unbeständigen Productes beweist Verfasser, dass dasselbe in der That Bleitetrachlorid, $PbCl_4$, ist. Zur Trennung dieses Chlorids von dem Bleichloride, $PbCl_2$, wurde das verschiedene Verhalten desselben zum Chlorkalium und Salmiak benutzt. Das Tetrachlorid giebt mit Chlorkalium eine Doppelverbindung, die in einer concentrirten Lösung von Chlorkalium leicht löslich ist, während von der entsprechenden Verbindung des Bleidichlorids sich darin nur eine sehr geringe Menge auflöst. Gerade entgegengesetzt ist das Verhalten zum Ammoniumchlorid, mit welchem das Tetrachlorid eine in einer gesättigten Lösung von Salmiak unlösliche Verbindung giebt. Die Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt: Fein gepulvertes Kaliumchlorid und Bleihyperoxyd wurden mit rauchender Salzsäure in einem zugeschmolzenen Rohre längere Zeit geschüttelt, 12 Stunden stehen gelassen und nach dem Oeffnen des Rohres in einen durch Schnee abgekühlten Cylinder gegossen. Nach einiger Zeit wurden dann der, über dem ungelöst Gebliebenen gut abgestandenen, vollkommen klaren

Flüssigkeit zwei gleiche Antheile entnommen, von denen der eine in eine Jodkaliumlösung gegossen und der andere zur Bestimmung des Bleies benutzt wurde. Die durch Filtriren des Jods gefundene Chlormenge betrug 40.60 pCt. Die Formel $PbCl_4$ erfordert 40.69 pCt. Eine andere Bestimmung ergab 40.1 pCt. Chlor. Zu derselben wurde die auf dieselbe Weise erhaltene Lösung des Bleitetrachlorids mit einer gesättigten Salmiaklösung versetzt, der erhaltene Niederschlag mit derselben Lösung bei 0° gewaschen, abgepresst und wieder mit einer Jodkaliumlösung vermischt. Endlich wurde noch die wieder durch Einwirken von rauchender Salzsäure auf das Bleihyperoxyd unter Abkühlung erhaltene Lösung mit pulverförmigem Kaliumchlorid gefällt und darauf in einer Lösung dieses Salzes immer bei 0° gelöst und die erhaltene Lösung der Doppelverbindung wie in der ersten Analyse behandelt. Das Resultat ergab 40.47 pCt. Chlor. Aus der salzsauren Lösung des Bleitetrachlorids scheiden sich allmählich Chlor und krystallinisches $PbCl_2$ aus. Stürmisch verläuft diese Zersetzung beim Erwärmen. Alkalien, sowohl ätzende, als kohlensaure, fällen Hyperoxyd aus. Die Doppelverbindungen des Bleitetrachlorids sind ziemlich beständig, so z. B. zersetzten sich die citronengelben Krystalle des Chlorammoniumdoppelsalzes erst bei 120°. Durch wenig Wasser werden die salzsauren Lösungen des Bleitetrachlorids und seiner Doppelsalze sehr schnell zersetzt, während eine grössere, auf einmal zugegossene Wassermenge eine rothbraune Flüssigkeit bildet. In 1 g der salzsauren Lösung des Tetrachlorids muss zu diesem Zwecke ungefähr ½ L Wasser zugegossen werden. Jawein.

Untersuchungen über Phosphate von H. Grandeau (*Compt. rend.* 100, 1134—1135). Durch Einwirkung von überschüssigem Kaliumsulfat auf Phosphate erhält man, wie Verfasser früher (*Compt. rend.* 95, 921) zeigte, je nach der Reactionstemperatur Phosphate oder Oxyde. Die chemische Zusammensetzung des Reactionsproductes ist ferner nach den vorliegenden Versuchen des Verfassers von der Natur der mit Phosphorsäure verbundenen Base abhängig und zwar geben 1) die Phosphate des Calciums, Magnesiums, Zinks und Cadmiums bei jeder Temperatur nur Metallalkaliphosphat (phosphate double alcalin), ebenso verhalten sich Baryum- und Strontiumphosphat, nur ist das resultirende Salz nie frei von Baryum- resp. Strontiumsulfat zu erhalten. 2) Aus den Phosphaten von Aluminium, Glucinium, Zirconium, Eisen, Nickel, Cobalt, Kupfer erhielt man ein Metallalkaliphosphat und ein krystallisirtes Oxyd; ebenso verhalten sich die Phosphate von Chrom, Mangan und Uran, doch liefern sie gleichzeitig die entsprechenden Metallsäuren. 3) Didym- und Cerphosphat verbinden sich nicht mit Kali; sie geben ein dreibasisches Phosphat und krystallisirtes Oxyd. Gabriel.

Ueber die Oxydation des Jodes bei der natürlichen Salpeterbildung von A. Müntz (*Compt. rend.* 100, 1136—1138). Jod (als $^1/_{10000}$ Jodkaliumlösung angewandt) geht nach des Verfassers Versuchen bei der Salpeterbildung durch Düngererde, noch schneller durch die in den Tropen häufig vorkommende, salpeterhaltige Erde in Jodsäure und unterjodige Säure über. In ähnlicher Weise scheint das im Perusalpeter vorhandene Jodat entstanden zu sein. Gabriel.

Ueber die Einwirkung des Kaliumhypermanganats auf unterschwefligsaures Natron von M. Gläser (*Monatsh. f. Chem.* 6, 329 bis 333). Während nach Morawski und Stingl (*diese Berichte* XI, 1933) bei Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Lösungen oxydirbarer Körper unter Ausschluss freier Mineralsäuren vollständige Oxydation eintritt und die Verbindung $KH_3Mn_4O_{10}$ ausfällt, fanden König und Zatzek (*diese Berichte* XVI, 2660), dass Natriumhyposulfit vollständig nur in alkalischer Lösung und zwar nach der Gleichung oxydirt wird: $9\,Na_2S_2O_3 + 12\,K_2Mn_2O_8 + 12\,H_2O + K_2CO_3 = 8KH_3Mn_3O_8 + 9Na_2SO_4 + 9K_2SO_4 + CO_2$. Verfasser constatirt dementgegen bei Wiederholung dieses Versuchs, dass keine Kohlensäure frei wird, und dass Kaliumcarbonat in den Manganniederschlag mit eingeht, wodurch natürlich der Mangangehalt niedriger, der Kaliumgehalt höher gefunden werden muss, als es die Formel $KH_3Mn_4O_{10}$ fordert. Verfasser ermittelt ferner, dass die Oxydation des Natriumhyposulfits durch Kaliumpermanganat in neutraler Lösung eine vollständige und in Uebereinstimmung mit dem von Morawski und Stingl ausgesprochenen Satz durch die Gleichung $3\,Na_2S_2O_3 + 4\,K_2Mn_2O_8 + 3H_2O = 2\,KH_3Mn_4O_{10} + 3\,Na_2SO_4 + 3\,K_2SO_4$ zu geben ist. Gabriel.

Versuche über die Wirkung der Kohlensäure auf Sodarückstände oder Sulfide, welche in Wasser suspendirt sind von Com. Joel Kemp (*Journ. Soc. of chem. Ind.* IV, 145). Die Wirkung der Kohlensäure auf suspendirte Sulfide macht einen Theil eines von F. B. Rawes erworbenen Patentes zur Wiedergewinnung des Schwefels aus. Die Versuche des Verfassers sind im kleinsten Massstabe angestellt und haben ergeben, dass die Kohlensäure die Sulfide um so vollständiger zersetzt, je mehr Sulfide in einem Volumen Wasser suspendirt sind und je gleichmässiger dieselben (durch ein Rührwerk) in der Flüssigkeit vertheilt werden. Es gelang, einen Strom Schwefelwasserstoffgases zu erhalten, der an der Flamme sich entzündete und fast frei von Kohlensäure war. Schertel.

Der Verlust an Alkali, welcher beim Leblanc-Processe durch die schweflige Säure verursacht wird von J. W. Pratt (*Journ. Soc. of Chem. Ind.* IV, 169—171). Beim Eindampfen der Rohsodalauge mit Hilfe der aus den Sodaöfen entweichenden heissen Gase

wird die schweflige Säure dieser Gase von der Lauge absorbirt und verwandelt einen Theil des Alkalis in Sulfite, Thiosulfate und Sulfate. Verfasser bestimmte in zwei Fabriken den hierdurch entstehenden Verlust an Alkali und fand denselben, auf 100 Na_2O berechnet, einmal = 0.647 pCt., das andere Mal = 0,828 pCt. Schertel.

Beschreibung einer Anzahl neuer oder verbesserter Thermometer zur Bestimmung hoher Temperaturen von James Murrie (*Journ. Soc. Chem. Ind.* IV, 189—193). Es kann hier nur auf die mit Abbildungen versehene Originalabhandlung verwiesen werden. Schertel.

Ueber die künstliche Darstellung mehrerer natürlicher Mineralien mit Hilfe der Metallchloride von A. Gorgeu (*Ann. chim. phys.* [6] 4, 515—561). Vorliegende Arbeit enthält eine Zusammenstellung schon früher veröffentlichter Untersuchungen, über die bereits in *diesen Berichten* XV, Ref. 1572, 2232; XVI, Ref. 1364, 1859; XVII, Ref. 7, 104, 312, 407 referirt worden ist. Ruhemann.

Eine Methode der Filtration mit Hilfe leicht löslicher und leicht flüchtiger Filter von F. A. Gooch (*Chem. News* 51, 230—231). Für manche Fälle, in denen man ein Asbestfilter zu benutzen pflegt, wird der Gebrauch eines Filters aus Anthracen empfohlen. Dasselbe wird hergestellt, indem man krystallisirtes Anthracen mit Wasser zu einem Brei anreibt und daraus das Wasser mit Hilfe eines Aspirators entfernt. Die Niederschläge, welche bei der Filtration sich auf dem Anthracenfilz sammeln, sollen je nach ihrer Art durch Digestion mit Benzol, Eisessig, Schwefelsäure u. s. w. von dem anhängenden Anthracen befreit werden. Myllus.

Zwei neue Filter und ein neuer Aspirator von P. Casamajor (*Journ. Amer. chem. soc.* VII, 104—108). Der Aufsatz enthält die nähere Beschreibung eines Zeugstoff- und eines Sandfilters, sowie einer Hebervorrichtung, bei welcher der Druck einer Flüssigkeitssäule als Aspirator benutzt wird. Myllus.

Apparat zur Reinigung des Quecksilbers durch Destillation im Vacuum von N. H. Morse (*Americ. Chem. Journ.* 7, 60). Schertel.

Zwei Vorrichtungen, welche gestatten, über Wasser abgesperrte Gasvolumina richtig abzulesen von N. H. Morse (*Americ. Chem. Journ.* 7, 58). Wird die in Wasser eingetauchte Messröhre zum Zwecke der Ablesung aus dem Wasser emporgezogen, so kann durch Verdunstung des anhaftenden Wassers eine Erniedrigung der Temperatur des Gases eintreten, welche durch die beiden Vorrichtungen vermieden werden soll. Schertel.

Organische Chemie.

Ueber Darstellung und Polymerisation des Acetylenbromids von A. Ssabanejew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1) 171—177). Eine Polymerisation unter dem Einflusse des Lichts zu festen, amorphen Körpern erleiden bekanntlich diejenigen Chlor- und Bromderivate des Aethylens, die eine nicht vollkommen symmetrische Structur besitzen, wie z. B. das Chlor- und Bromäthylen, die asymmetrischen Disubstitutionsderivate CH_2CCl_2, CH_2CBr_2 und CH_2CBrCl. Das Tribromäthylen dagegen bleibt flüssig, wie Verfasser (*Ann.* 178, 122) und Demole (*diese Berichte* XI, 318) bereits bewiesen haben. Unentschieden ist aber noch die Frage über die Polymerisation des Acetylenbromids, das sich wohl bei vielen Reactionen bildet, das jedoch in vollkommen reinem Zustande noch nicht erhalten worden ist. Als Ausgangsmaterial zu der vorliegenden Arbeit benutzte Ssabanejew das Acetylendibromid und stellte genau die Bedingungen fest, unter welchen aus diesem Bromide durch Einwirken alkoholischer Kalilauge gar kein oder vollkommen reines Bromacetylen erhalten kann. Ersteres ist der Fall, wenn zu einer Lösung von Aetzkali (65 g) in 180 ccm 96proc. Alkohols tropfenweise in 5—7 Stunden 75 g Acetylendibromid gegossen werden. Hierbei wurde beständig schwach und zuletzt bis zum Sieden des Alkohols erwärmt. Beim Verdünnen des Kolbeninhaltes mit Wasser schied sich dann eine schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit (34 g) aus, die mit Wasserdämpfen abdestillirt, getrocknet und mehrere mal fractionirt wurde. Der bei 170—172° (bei 747 mm) übergehende, farblose Antheil von schwachem, angenehmen Geruche erwies sich nach der Analyse und Dampfdichte als eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_2HBr_2OC_2H_5$, deren Bildung die Gleichung $2C_2H_2Br_2 + 2KOH + C_2H_5OH = CH_2 + 2KBr + 2H_2O + C_2HBr_2OC_2H_5$ ausdrückt. Beim Stehen wird diese Flüssigkeit gelb und nimmt einen unangenehmen Geruch an. Mit Brom verbindet sie sich zu in Aether löslichen Krystallen, die aber leicht unter Bromwasserstoffausscheidung zerfallen.

Zur Darstellung des reinen Bromacetylens muss auf folgende Weise gearbeitet werden. In einen mit Hahntrichter und Rückflusskühler versehenen Kolben werden eine abgekühlte Lösung von Aetznatron (19 g) in 20 g Wasser und 60 g Dibromacetylen gegossen und darauf, nach Verdrängung der Luft durch Stickstoff, 70 ccm absoluten Alkohols zugetropft, wobei zugleich erwärmt wird und zwar so, dass beständig eine ruhige Gasentwicklung stattfindet. Um nun das Bromacetylen im flüssigen Zustande zu erhalten, wird das entweichende Gas mit Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und in

zwei U-förmige, durch Schnee und Kochsalz abgekühlte, mit Hähnen versehene Röhren geleitet. Der Entzündlichkeit des Bromacetylens wegen muss die zweite dieser Röhren mit einem mit Stickstoff oder Kohlensäure gefüllten grösseren Gefässe verbunden werden. Das Bromacetylen verdichtet sich schon grösstentheils in der ersten Röhre zu einer leicht beweglichen, farblosen Flüssigkeit. Die Ausbeute desselben betrug 15—16 g. Unter dem Einflusse des Lichtes wurde das Bromacetylen schon nach einigen Stunden gelb und trübe und nach einem Monate war es schon fast vollständig in ein kurkumafarbiges Pulver umgewandelt worden. Hierauf wurden die Röhren unter mit Kohlensäure gesättigtem Wasser zerbrochen und die erhaltene spröde Masse mit Fliesspapier getrocknet, zerrieben und über Schwefelsäure in den Exsiccator gestellt. Eine Brombestimmung ergab 74.20 pCt. Brom. An der Luft scheidet die erhaltene Substanz allmählich Bromwasserstoff aus. Aether entzieht derselben beim Auslaugen 12 pCt., Schwefelkohlenstoff darauf 18.5 pCt. und 69.5 pCt. bleiben ungelöst. Die aus der ätherischen Lösung erhaltenen Krystalle wurden mit Wasserdämpfen überdestillirt und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei die feinen, bei 120° schmelzenden Nadeln des symmetrischen Tribrombenzols erhalten wurden. Das Bromacetylen erleidet also unter dem Einfluss des Lichtes gleichfalls eine Polymerisation, wobei es grösstentheils in unlösliche, nicht unzersetzt schmelzende Producte und theilweise, gegen 10 pCt., in Tribrombenzol übergeht. Jaweln.

Bemerkungen zu der Arbeit von Tilden: Ueber die Zersetzung von Terpenen durch Hitze von Berthelot (*Ann. chim. phys.* [6] **5**, 136; vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 613). Tilden's Untersuchungen bestätigen die vom Verfasser seit langer Zeit vertretene Ansicht, dass die Terpene nicht zur aromatischen Reihe gehören, sondern sich von einem durch Polymerisation verdoppelten Amylen, C_5H_8, ableiten (*Bull. soc. chim.* **11**, 189). Ruhemann.

Ueber die Darstellung einiger mehratomiger Alkohole und ihrer Derivate mittelst unterchloriger Säure. Vorläufige Mittheilung von S. Reformatsky (*Journ. f. pr. Chem.* **31**, 318). Durch Vereinigung von unterchloriger Säure mit Allyldimethylcarbinol, Ueberführung des Chlorhydrins in das betreffende Oxyd und Addition der Elemente des Wassers wurde ein Hexylglycerin erhalten, wahrscheinlich identisch mit dem Glycerin von Orloff (*diese Berichte* XVII, 281). Aus Diallylcarbinol wurde ein wahrscheinlich mit dem von M. Saytzeff (*Ann.* **185**, 141) beschriebenen identisches Oxyd erhalten. Die Untersuchung soll auch auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit zwei und drei doppelten Bindungen ausgedehnt werden. Schotten.

Synthese der tertiären gesättigten Alkohole aus den Ketonen. Vorläufige Mittheilung von A. Saytzeff (*Journ. f. pr. Chem.* 31, 319). Dipropylketon (Butyron) und Diäthylketon (Propion) spalten, mit Jodäthyl resp. Jodmethyl und Zink zusammengebracht, nicht, wie unter denselben Bedingungen die die Methylgruppe enthaltenden Ketone, Wasser ab, sondern sie verbinden sich mit Zinkalkyl und die resultirenden Verbindungen liefern mit Wasser die entsprechenden tertiären Alkohole: Aethyldipropyl-, Triäthyl- und Methyldipropylcarbinol.

Schotten.

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Chloralhydrat von S. Cotton (*Bull. soc. chim.* 48, 420—423). Verfasser hat im Anschluss an seine Untersuchung über die Einwirkung der Metalle auf Chloralhydrat (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 57) letzteres mit Oxydationsmitteln behandelt. Durch gelbes Quecksilberoxyd wird dasselbe mit grosser Leichtigkeit zersetzt unter Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd und Bildung von Quecksilberoxychlorid. Rothes Quecksilberoxyd reagirt in demselben Sinne, allein weit schwächer. Kaliumpermanganat wirkt schon in der Kälte auf eine wässerige Lösung von Chloralhydrat, und zwar scheint die Reaction in zwei Phasen zu verlaufen, in der ersten wird das Molekül des Chlorals vollkommen zerstört, es entwickelt sich Chlor, Sauerstoff und Kohlensäure, während das Kaliumpermanganat in Braunstein und Kaliummanganat übergeführt wird, welch letzteres alsdann in der zweiten Phase das Chloral in Chloroform überführt, gleichzeitig tritt Kohlensäure und Sauerstoff auf, allein keine Spur von Chlor. Chromsäure wirkt heftig auf das Chloralhydrat und es entweichen Kohlensäure und Kohlenoxyd. Chloroform und Bromoform werden durch gelbes Quecksilberoxyd nicht merklich angegriffen, während Jodoform sehr leicht bei 100° zersetzt wird, das sich entbindende Gas ist fast reine Kohlensäure, Kaliumpermanganat und Chromsäure üben auf diese drei Körper kaum eine Wirkung aus.

Ruhemann.

Die elementare Zusammensetzung des Nitroglycerins von M. Hay und O. Masson (*Monit. scient.* [3] 15, 507—510). Im Anschluss an die Untersuchungen über das Verhalten des Nitroglycerins gegen verschiedene Substanzen, zumal gegen Alkalien (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 268) haben Verfasser sorgfältige Bestimmungen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs jener Verbindung ausgeführt, da die für dieselbe aufgestellte Formel durch genaue Analysen nicht gestützt war. Die erhaltenen Zahlen stimmen mit den für $C_3H_5(ONO_2)_3$ berechneten überein.

Ruhemann.

Ueber das Verhalten des Aethers zu Jodsalzen und über den Ozongehalt desselben von Georg Buchner (*Chem. Ztg.* 9, 69).

Das Verhalten des Aethers gegen Jodcadmium (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 66) beruht auf einem Ozongehalte desselben, den bereits Schönbein (*Journ. f. pr. Chem.* [1851] 52, 135) beobachtet hat. Der Aether besitzt, wie Verfasser gefunden, ein grosses Vermögen, den Sauerstoff in Ozon umzuwandeln, allein, wie das Terpentinöl, nur bei Lichteinwirkung. Der ozonisirte Aether ist im Stande, in Berührung mit angesäuertem Wasser Wasserstoffsuperoxyd zu bilden und organische Substanzen zu oxydiren, jedoch in geringerem Grade als ozonhaltiges Terpentinöl. Im belichteten Aether sind nach den Bestimmungen des Verfassers ca. 0.05 pCt. Ozon enthalten. Um den Aether unverändert zu erhalten, ist derselbe daher bei Lichtabschluss aufzubewahren.

Ruhemann.

Studie über die Eigenschaften der normalen Cyansäure und ihrer Derivate von E. Mulder (*Rec. trav. chim.* IV, 91—101). Die Hauptresultate der vorliegenden Untersuchung, welche eine Fortsetzung der früheren Arbeiten ist (*diese Berichte* XV, 69; XVI, 390 und 2763; XVIII, 106 Ref.) werden am Schluss von dem Verfasser in folgende Sätze zusammengefasst:

1. Bei der Verseifung des normalen Aethylcyanurats mit wässeriger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur und der Neutralisation des Products mit Salzsäure setzt sich ein krystallinischer Körper ab von der Formel $C_3N_3O_3H(C_2H_5)_2$, und wahrscheinlich von der Structur: $3NC.2OC_2H_5.OH$ oder $2NC.2OC_2H_5.CO.NH$. Die Diäthylcyanursäure von Habisch und Limpricht, wie die von Wurtz, sind wahrscheinlich identisch und besitzen die Structur: $3CO.2NC_2H_5.NH$ (Diäthylisocyanursäure).

2. Das Rohproduct (aus Bromcyan und Natriumalkoholat) liefert unter diesen Verhältnissen dasselbe Diäthylcyanurat.

3. Das Rohproduct mit wässeriger Natronlauge verseift giebt mit Alkohol einen Niederschlag von Natriumcarbonat.

4. Bei der Verseifung des Rohproductes mit alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich ein krystallinischer Absatz von relativ geringer Menge, welcher sehr wenig Kaliumisocyanat enthält.

5. Das normale Aethylcyanurat giebt in wässeriger Lösung mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur Isocyanursäure ($3CO.3NH$).

6. Die normale Cyanursäure ($3NC.3OH$) scheint im freien Zustande gemäss den beobachteten Thatsachen nicht bestehen zu können.

Die aus dem normalen Aethylcyanurat erhaltene Diäthylcyanursäure besitzt saure Reaction; sie ist schwer in Alkohol und noch weniger in Aether löslich; sie beginnt bei 152° zu schmelzen, trübt sich gegen 157° und wird bei 161° zum Theil wieder fest; bis 191° findet keine sichtbare Veränderung weiter statt; ein kleiner Theil

sublimirt; mit Kupfersalzen giebt sie keine Reaction und verbindet sich nicht mit Brom. Mylius.

Ueber die Constitution des Additionsproductes von Chlorwasserstoff und Cyanäthyl von Arthur Michael und John T. Wing (*Amer. Chem. Journ.* **7**, 71). Die im Vacuum getrocknete Verbindung von Cyanäthyl und Chlorwasserstoff wurde in kaltem absolutem Alkohol gelöst und mit etwas weniger als der äquivalenten Menge in Alkohol gelöstem Anilin versetzt, worauf sofort Erwärmung eintrat. Nachdem die Mischung einige Stunden in geschlossenem Gefässe gestanden, liess man den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, nahm den Rückstand mit Wasser auf, versetzte mit Aetznatron und schüttelte die Lösung mit Aether aus. Es blieb nach der Verdampfung ein Oel zurück, welches nach einigen Tagen erstarrte. Der so erhaltene, im Vacuum getrocknete Körper krystallisirt in Rhomboedern, schmilzt bei 68°, ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Beim Kochen mit Wasser zersetzt er sich in Ammoniak und Propionanilid, welches nach Angabe der Verfasser bei 116° schmilzt, beim Kochen mit Salzsäure geht er in Anilinchlorhydrat und Propionsäure über. Die neue Verbindung löst sich leicht in kalten Säuren und wird durch Alkalien als Oel ausgeschieden. Mit Platinchlorid bildet sie allmählich strahlenförmig gruppirte Prismen eines Doppelsalzes $(C_9H_{12}NHCl)_2PtCl_4$. Die Basis hat die Eigenschaften eines Amidins und ihre Bildung wird versinnlicht durch die Gleichung: $C_2H_5CClNH + NH_2C_6H_5 = C_2H_5 - C{<}^{NHC_6H_5HCl}_{NH}$. Mit Phenolnatrium in alkoholischer Lösung scheidet das Additionsproduct Chlornatrium aus. Die alkoholische Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen ein nicht erstarrendes Oel von basischen Eigenschaften, welches weder selbst noch in Verbindungen rein erhalten werden konnte. — Nach diesen Ergebnissen kann die Verbindung von Cyanäthyl und Salzsäure nicht als eine blosse Molekularverbindung betrachtet werden, da sich sonst das Anilin direct mit dem Chlorwasserstoff verbunden hätte unter Abscheidung des Nitrils. Schertel.

Ueber die gleichzeitige Wirkung des Sauerstoffs und der Halogenwasserstoffsäuren auf Selenharnstoff von A. Verneuil (*Compt. rend.* **100**, 1296—1298). Lässt man den in salzsaurer Lösung des Selenharnstoffs durch Wirkung der Luft entstandenen salzsauren Oxytriselenharnstoff, $C_3H_{12}N_6Se_3O_2 . 2HCl$ (*diese Berichte* XVIII, Ref. 55), in der Mutterlauge stehen, so verwandelt er sich in gelbe Krystalle von der Zusammensetzung $(CN_2H_4Se)_2Cl_2$, welche mit Barytwasser nach der Gleichung $(CN_2H_4Se)_2Cl_2 + 2BaOH = Se + CN.NH_2 + CSe(NH_2)_2 + 2H_2O + BaCl_2$ reagiren, als eine Verbindung von $CN_2H_2(HCl)_2Se$ (sélénurée dichlorhydrique) mit Selen-

harnstoff betrachtet werden und sich mit einem weiteren Molekül Selenharnstoff zu salzsaurem Oxytriselenharnstoff vereinen: letzterer wird deshalb $CN_2H_2(HCl)_2Se . [CSe(NH_2)_2]_2 . H_2O$ formulirt. Bromwasserstoffsäure, auch Brom und Chlor, wirken wie Chlorwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, sowie Jod bilden direct die Verbindung $CN_2H_2(HJ)_2Se . CN_2H_4Se$.

Gabriel.

Ueber Condensationsproducte des Benzil mit Aethylalkohol von Mary E. Owens und Francis R. Japp (*Amer. Chem. Journ.* 7, 16—21). Limpricht und Schwanert (*diese Berichte* IV, 335) haben die von Jena (*Ann. Chem. Pharm.* 155, 80) als Tolanalkohol beschriebenen Verbindung $C_{14}H_{12}O_2$ als Aethyldibenzoïn mit der Formel $C_{30}H_{26}O_4$ erklärt und behauptet, dass dieselbe nicht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Benzil, sondern auf dasselbe verunreinigendes Benzoin entstehe. Die Verfasser dagegen haben dieselbe Verbindung erhalten, als sie 10 g Aetzkali in 2.5 L Alkohol lösten, diese Lösung mit fein gepulvertem, sorgfältig gereinigtem Benzil sättigten und unter öfterem Umschütteln etwa 14 Tage stehen liessen. Die Verbindung schied sich als krystallinisches Pulver aus und wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol, zuletzt aus Alkohol in kleinen, glänzenden Krystallen rein erhalten, welche bei 100° noch beständig sind, bei 120° den Krystallisationsalkohol verlieren, bei 200—201° schmelzen und nach Analysen der Verfasser die Formel $C_{30}H_{24}O_4$ besitzen. Der Körper bildet auch Molekularverbindungen mit 1 Atom Benzol oder Essigsäure, dagegen konnte das von Limpricht und Schwanert erwähnte Monacetylderivat nicht erhalten werden. Aus der alkoholischen Kalilösung, aus welcher die Verbindung $C_{30}H_{24}O_4$ sich ausgeschieden hat, erhält man nach Ansäuern mit Salzsäure, Abdestilliren des Alkohols bis auf ein geringes Volumen und Fällen mit Wasser eine neue Verbindung, welche man zur Entfernung von Harz und Benzoësäure mit Alkohol behandelt, hierauf in heissem Phenol löst und mit Alkohol fällt. Das gelbe krystallinische Pulver schmilzt bei 232° und ist nach der Formel $C_{46}H_{34}O_4$ zusammengesetzt. Seine Bildung erfolgt durch die Vereinigung von 3 Atomen Benzil mit 2 Atomen Alkohol unter Austritt von 4 Atomen Wasser. — Eine verdünnte alkoholische Kalilösung wirkt in der Kälte auch langsam auf Benzoin und verwandelt dasselbe, wenn die Luft während der Reaktion ausgeschlossen bleibt, in seidenartige Nadeln, welche bei 250° schmelzen. Mit der Untersuchung derselben sind die Verfasser beschäftigt.

Schertel.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Phenole von Martinon (*Bull. soc. chim.* 48, 155—158). Durch allmählichen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu einem Gemenge einer Eisen- und Phenollösung tritt zunächst Grünfärbung ein, bei weiterer Ein-

wirkung des Reagens färbt sich die Flüssigkeit dunkel und es scheidet sich ein wechselnde Mengen von Eisen enthaltender, blauschwarzer Niederschlag ab, der leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol löslich ist und von Alkalien ohne Fällung von Eisenoxyd aufgenommen wird. Wendet man statt des Eisensalzes eine Kupferlösung an, so erhält man eine braunschwarze Fällung; die anderen Metalle bringen keine Wirkung hervor.

Als Hauptproduct bildet sich bei dieser Reaction Brenzcatechin, ausserdem entsteht je nach den Verhältnissen der angewendeten Substanzen und den Versuchsbedingungen mehr oder weniger Hydrochinon und Chinon. Zur Darstellung des Brenzcatechins lässt man auf Phenol nach und nach Wasserstoffsuperoxyd in neutraler oder schwach saurer Lösung einwirken, filtrirt, versetzt das Filtrat mit Bleiacetat und zersetzt den gebildeten Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Aether behandelt, aus dem sich das bei 111° schmelzende Brenzcatechin in fast farblosen Krystallen abscheidet. Ruhemann.

Einige Eigenschaften des Phenylsulfonessigäthers von Arthur Michael und George M. Palmer (*Americ. Chem. Journ.* 7, 65—71.) — Siehe A. Michael und A. M. Comey (*diese Berichte* XVI, 2300). Werden 2 g Phenylsulfonessigäther mit 4 g Aetzkali in etwa 10 g Alkohol gelöst und einige Stunden auf 140° erhitzt, so erhält man nach Verdunsten des Alkoholes ein bald erstarrendes Oel, welches aus heissem Wasser in tafelförmigen Blättern krystallisirt, bei 88° schmilzt und mit Phenyläthylsulfon identisch ist. — 10 g des Aethers in alkoholischer Lösung wurden mit 1 g in absolutem Alkohol gelöstem Natrium und 6.8 g Aethyljodid in einer Flasche mit Rückflusskühler erwärmt, bis die alkalische Reaction verschwunden war, der Alkohol hierauf abdestillirt und der Rückstand in Wasser gegossen. Das erstarrte Oel krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rhombischen Prismen, welche bei 62° schmelzen und die Verbindung $C_6H_5 . SO_2 . CH . C_2H_5 . CO . OC_2H_5$ darstellen. Die alkoholische Lösung giebt mit Natriumalkoholat einen Niederschlag der Natriumverbindung; beim Erhitzen mit Aetzkali erleidet es Zersetzung unter Bildung von Propylphenylsulfon, welches aus Ligroïn in grossen rhombischen Tafeln krystallisirt und bei 45° schmilzt. — Das Allylderivat, wie das eben beschriebene Aethylderivat dargestellt, bildet rhombische Prismen und schmilzt bei 64.5°. Die Zersetzung mit alkoholischem Kali scheint nicht analog der des Aethylderivates zu verlaufen. — Das bereits früher (*diese Berichte* XVI, 2300) beschriebene Dibenzylderivat wird durch kaustische Alkalien in phenylschweflige Säure und Benzylzimmtsäure $\begin{matrix} C_6H_5CH \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\text{---}CO_2H$ zerlegt, welche durch nas-

cirenden Wasserstoff in Hydrobenzylzimmtsäure (Dibenzylessigsäure) übergeführt wird. Dieselbe krystallisirt in tafelförmigen Prismen, welche bei 87° schmelzen. Sie ist in heissem Wasser nur wenig, dagegen in Alkohol, Essigsäure, Benzol und Chloroform sehr leicht löslich. Das Silbersalz bildet rhombische Prismen, welche sich in heissem Wasser lösen. Schertel.

Untersuchungen über die Chelidonsäure (II) von L. Haitinger und Ad. Lieben; (*Monatsh. f. Chem.* 6, 279—328). (I. Abhandlung siehe *diese Berichte* XVII, Ref. 422). Die wichtigsten Resultate vorliegender Fortsetzung sind von den Verfassern bereits in *diesen Berichten* XVI, 1259; XVII, 1507 und XVIII, 929 mitgetheilt; nachzutragen ist folgendes: Zur Darstellung von Komansäure aus Chelidonsäure wird letztere im luftverdünnten Raum auf 220—230° erhitzt (15 pCt. Ausbeute) oder noch besser primärer Chelidonsäureäthyläther auf 255° erhitzt, wobei Komansäureäther (Sdp. 102° corr.) resultirt; letzterer zerfällt mit Kalkhydrat und Wasser bei 100° quantitativ nach der Gleichung: $2C_5H_3O_2.CO_2C_2H_5 + 3Ca(OH)_2 + 2H_2O = Ca(CHO_2)_2 + 2CaC_2O_4 + 2C_3H_6O$ (Aceton) $+ C_2H_5.OH$. Das der Chelidonsäure und anderen Körpern zu Grunde liegende Pyrokoman $CO<\begin{smallmatrix}CH:CH\\CH:CH\end{smallmatrix}>O$ nennen Verfasser Pyron. Neutraler Chelidonsäureäthyläther $C_7H_2O_6.(C_2H_5)_2$ krystallisirt triklin ($a:b:c = 1.5794:1:0.5033$; $bc = 96°8'50''$; $ca = 109°21'50''$; $ab = 92°9'40''$; Formen 100, 010, 001, 201, $\bar{1}01$, 110, 111). Ammonchelidonsäure ist ein selbst in heissem Wasser schwer lösliches, weisses Pulver, giebt mit Eisenoxydul- resp. -oxydsalz eine gelbe resp. rothe Färbung; mit Silbernitrat einen kaum wasserlöslichen Niederschlag, bildet ein durch Wasser zersetzliches Chlorhydrat $C_7H_5NO_5.HCl + H_2O$, verliert bis auf 165° erhitzt ein Molekül Krystallwasser, (welches sie beim Stehen an der Luft wieder aufnimmt), zerfällt dann bei 230—250° nahezu quantitativ in $2CO_2 + C_5H_5NO$ (Oxypyridin) geht durch Brom in Dibromammonchelidinsäure $C_7H_5Br_2NO_5 + 2H_2O$ (in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln) über, welche sich durch Hitze in $2CO_2 + C_5H_3Br_2NO$ (Dibromoxypyridin) spaltet. Die aus wässrigem Methylamin und Chelidonsäure bei 100° entstehende Methylammonchelidonsäure tritt in glänzenden Krystallkörnern auf, welche sich (in Lösung) mit Eisenchlorid intensiv gelb färben, von ca. 180° an quantitativ in $2CO_2 + C_7H_7NO$ (Methyloxypyridin) zerfallen, mit Salzsäure bei 143° kein Chlormethyl (enthält also kein Methoxyl) sondern ein Chlorhydrat, und mit Brom eine Dibrommethylammonchelidonsäure liefern, welche sich bei 170° in Kohlensäure und Dibrommethyloxypyridin $C_5H_2(CH_3)Br_2ON$ (Schmp. 196°) zerlegt. Phenylammonchelidonsäure $C_7H_4(C_6H_5)NO_5$,

aus Anilin, Wasser und Chelidonsäure bereitet, krystallisirt mit 1 Molekül Wasser, färbt sich mit Eisenchlorid gelb und giebt, erhitzt, ein krystallinisches Destillat (gewiss Phenyloxypyridin). Oxypyridin (Pyridon) wird wie oben angegeben, bereitet, durch Destillation im luftverdünnten Raum und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, krystallisirt monosymmetrisch in Tafeln mit mehr als 1 Molekül H_2O, ($a:b:c = 0.548:1:1.496$; $\beta = 85^0\,37'$; Formen $\infty \bar{P} \infty$, $\bar{P}\infty$, $\bar{P}\infty$, ∞P, $\infty \bar{P}_2$, P), schmilzt im wasserfreien Zustand bei 148.5° corr., im wasserhaltigen bei 66—67°, ist leicht in Wasser, kaum in Aether und Benzol, schwer in Chloroform löslich, destillirt fast unzersetzt oberhalb 350°, scheint nicht stark toxisch zu sein, bildet ein körniges Platinsalz $(C_5H_5NO.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ (monosymmetrisch; $a:b:c = 1.3561:1:0.9485$; bc und ab = 90°, ac = 100° 6'; Formen 100, 010, 011, 110, $\bar{2}11$), welches durch Kochen mit Wasser in das viel schwerer lösliche Platinsalz $(C_5H_5NO)PtCl + (C_5H_5NO.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ übergeht. Zur Ueberführung des Oxypyridins mittelst Jodmethyls in Methyloxypyridin (Methylpyridon) ist Zusatz von Kali nicht nöthig; das Methyl scheint also nicht an Stelle von Hydroxylwasserstoff einzutreten, sondern sich an Stickstoff anzulagern; für die Abwesenheit des Hydroxyls spricht ferner die Beobachtung, dass weder Essigsäurechlorid noch -anhydrid glatt auf Oxypyridin einwirkt, und dass durch Jodwasserstoffsäure selbst bei 165° Methyl nicht abgespalten wird. Methyloxypyridin bildet eine strahlig krystallinische, über 89° schmelzende, hygroskopische Masse. Sein Platinsalz enthält 1 Molekül Wasser, schmilzt nach dem Trocknen bei 176° unter Zersetzung, und krystallisirt triklin ($a:b:c = 1.2589:1:0.9294$; bc 88° 21, 6'; ac 107° 6'; ab 89° 56.5'; Formen 100, 010, 001, $\bar{1}01$, $\bar{2}01$, 011, $0\bar{1}1$, 110, $\bar{1}10$, $\bar{1}11$, $\bar{1}\bar{1}1$, $\bar{2}\bar{1}1$, $1\bar{1}1$) Dibrommethoxypyridin schmilzt bei 196° (corr.). Methyloxypyridinmethyliumchlorid wird aus dem Product der Einwirkung von Jodmethyl auf Methyloxypyridin durch Chlorsilber gewonnen (während durch Silberoxyd oder Kalk Methyloxypyridin und Methylalkohol entsteht) und liefert ein wasserfreies, monoklin krystallisirendes Platinsalz ($a:b:c = 0.6997:1:0.4203$; ac 81° 37'; Formen 100, 010, 110, 021, 111, $\bar{1}11$). Zur Ueberführung in Chlorpyridin wird Oxypyridin mit Phosphortrichlorid 12—24 Stunden bei ca. 150° digerirt; das Chlorpyridin siedet bei 147—148°, löst sich erheblich in Wasser, bildet ein wasserfreies Platinsalz (monoklin; $a:b:c = 1.0384:1:1.2537$; ac 72° 42'; Formen 010, 001, 507, 101, $\bar{5}09$, $\bar{5}08$, 035, 110, 111, $\bar{3}35$, 775), wird durch Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.8) bei 145° (18 Stunden) in Jodpyridin, bei 180 bis 190° (20 Stunden) in Pyridin und durch methylalkoholisches Natriummethylat bei 100° in Methoxylpyridin $C_5H_4(OCH_3)N$ verwandelt;

letzteres ist isomer mit Methyloxypyridin, siedet unter 738.3 mm bei 190.5—191° (corr.), ist mit Wasser mischbar, riecht sehr pyridinähnlich, reagirt stark alkalisch, bildet ein wasserfreies Platinsalz und geht für sich auf ca. 220° erhitzt in sein Isomeres oder mit Jodwasserstoffsäure auf 100° (48 Stunden) erhitzt in Oxypyridin über.

Bezüglich der Constitutionsformeln sei auf die citirten Abhandlungen in *diesen Berichten*, und hinsichtlich einer tabellarischen Uebersicht über die Reactionen der wichtigsten Verbindungen auf das Original verwiesen. In einem Anhang setzt sich Lieben mit Lerch, der gleichfalls die Chelidonsäure (*diese Berichte* XVII, Ref. 424) bearbeitet, auseinander. Gabriel.

Ueber die Wirkung des Lichtes auf die Nitrocuminsäure von P. Alexejew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1) 112 bis 114). Unter der Einwirkung des Lichtes verwandelt sich die Nitrocuminsäure allmählich in eine gelbrothe Substanz, die Paternò und Fileti (*diese Berichte* IX, 81) für eine Azoxyverbindung halten, was aber nicht der Fall sein kann, da dieselbe bei der Reduction keine Azocuminsäure giebt. Alexejew stellte sich diese rothe Substanz durch Erwärmen einer Benzollösung der Nitrocuminsäure im directen Sonnenlichte dar. Die Umwandlung geht auch in anderen Lösungen vor sich, aber sowohl Alkohol wie Aether lösen die Substanz sehr leicht, während sie sich aus Benzol sofort ausscheidet. In Wasser ist sie wenig löslich. Aus der intensiv rothviolett gefärbten Lösung in Ammoniak scheidet sie sich durch Säuren als schwächer gefärbter Niederschlag aus. Irgend ein krystallinisches Derivat darzustellen ist nicht gelungen. Bei der Reduction der rothen Substanz durch Zinkstaub und Aetzkali oder Natriumamalgam erhält man eine farblose Lösung, aus welcher durch Säuren ein weisser, aber an der Luft schnell roth werdender amorpher Niederschlag gefällt wird, der eine grosse Aehnlichkeit mit der ursprünglichen Substanz zeigt. Den hierbei stattfindenden Vorgang glaubt Alexejew mit demjenigen vergleichen zu können, der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf einige Nitroverbindungen vorausgesetzt wird (*diese Berichte* XVII. 891), indem nämlich im Molekül selbst eine Oxydation auf Kosten der Gruppe NO_2 vor sich geht. Zur Aufklärung dieser Frage gedenkt er, ohne in das Gebiet von Paternò und Fileti einzugreifen, das Verhalten verschiedener Nitroverbindungen zum Lichte zu erforschen. Analog der Nitrocuminsäure verhalten sich zum Lichte Nitrocuminol und Nitrocuminsäureäthylester. Jawein.

Ueber die Einwirkung von Anilin auf Mannit von J. Efferont (*Monit. scient.* [3] **15**, 553). Durch 12stündiges Erhitzen von salzsaurem Anilin und Mannit im geschlossenen Rohr auf 200—240° entsteht neben einer grossen Menge harzartiger Substanz eine geringe

Quantität α-Naphtylamin. Bei Anwendung von freiem Anilin statt seines salzsauren Salzes bildet sich neben wenig α-Naphtylamin eine bei 275—280° siedende Base, welche keine krystallisirten Salze liefert, sich leicht in Aether, Alkohol und concentrirter Schwefelsäure auflöst und mit Oxydationsmitteln Farbstoffe giebt. Die Elementaranalyse dieses Körpers führte annähernd zu der Formel $C_{10}H_9N$.

Ruhemann.

Ueber ein Isomeres des Chinolins von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim.* IV, 125—129). Es ist den Verfassern gelungen, aus Steinkohlentheer von Kahlbaum ein zweites Chinolin zu isoliren. Das Rohchinolin wird mit concentrirter Schwefelsäure behandelt; in der Kälte krystallisiren saure Sulfate aus, welche mit Alkohol gewaschen werden; die Mutterlauge enthält Chinaldin, die Krystalle die beiden Chinoline. Die Basen werden durch Kalilauge in Freiheit gesetzt und der fractionirten Destillation unterworfen; der höher siedende Antheil (236—243°) enthält zumeist die neue Base; es wird daraus wiederum das Sulfat dargestellt und dieses aus dem doppelten Gewicht Alkohol von 88° so oft umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt des Salzes auf 200° sich erhöht hat; das Sulfat des gewöhnlichen Chinolins bleibt in der alkoholischen Mutterlauge. Das aus dem umkrystallisirten Sulfat in Freiheit gesetzte »Isochinolin« siedet bei 236—237½°; es erstarrt in der Kälte und schmilzt bei 18—23°. Seine Zusammensetzung C_9H_7N wurde durch Analyse der Base, des sauren Sulfats, des Chromats, sowie des Platindoppelsalzes festgestellt; letzteres bildet röthlichgelbe Nadeln, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Es ist mit Wasser weniger zersetzlich als das Platinsalz des gewöhnlichen Chinolins. Das schwer lösliche Pikrat besitzt die Schmelztemperatur 222—223°. Die bisher festgestellten Unterschiede des Isochinolins vom gewöhnlichen Chinolin liegen 1) in dem um 5—6° höheren Siedepunkte, 2) in dem festen Aggregatzustande, 3) in dem höheren Schmelzpunkte der salzartigen Verbindungen des Isochinolins.

Mylius.

Bemerkung über die behauptete Zersetzung des Chinins in Berührung mit Kalk von F. W. Passmore (*Pharm. Journ.* III, 929). Während M. Masse jüngst behauptet hat (*Journ. Pharm. et Chimie*, March p. 260), das Chinin zersetze sich in Berührung mit Kalk schon bei 100°, findet nach den Versuchen des Verfassers keine Einwirkung statt; eine Lösung von 0.5 g Chininsulfat von 5.3 pCt. Wassergehalt wurde mit 10 g Kalk im Wasserbade eingetrocknet; die Menge des durch Aether oder Chloroform aus der Masse isolirten reinen Chinins betrug 0.409 g, während die Theorie 0.411 g erfordert.

Mylius.

Ueber die chemische Constitution des Cocaïns von G. Calmels und E. Gossin (*Compt. rend.* 100, 1143—1146). Verfasser

erhalten bei der Spaltung des Cocaïnchlorhydrates (2 g) mit krystallisirtem Barythydrat (20 g) und Wasser (40 g) durch 12stündige Digestion bei 120° schliesslich die nämlichen Producte, wie sie Lossen durch Säuren (*Ann.* 188, 351) erzielt hat, nämlich Methylalkohol, Benzoësäure und eine in Nadelsternen krystallisirende Verbindung (A), welche mit Salzsäure Benzoësäure und Ecgonin liefert. Aus letzterem wurde durch Erwärmen oder Verdunsten der Lösung seines Platinsalzes $(C_9H_{15}NO_3HCl)_2PtCl_4$ das modificirte Salz $(C_9H_{15}NO_3)_2PtCl_4$ als leicht in Wasser, nahezu gar nicht in Alkohol lösliche Nadelbündel gewonnen, ferner ein gummiartiges Goldsalz und ein langsam und undeutlich krystallisirendes Chlorhydrat und Sulfat erhalten; die Alkaliverbindungen des Ecgonins krystallisiren schwer und werden durch Kohlensäure zersetzt, das Baryumsalz hat bei 110° getrocknet die Formel $(C_9H_{14}NO_3)_2Ba + nH_2O$; das Chlorhydrat giebt durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure mit 100°, und nachherige Behandlung mit Chlorbaryum ausser Ecgoninchlorhydrat ein gummiartiges Chlorhydrat, welches mit Barytwasser eine Fällung (sehr annähernd $C_{18}H_{26}N_2O_5Ba$) liefert. Die Verbindung (A) giebt bei der Destillation ein Oel, welches hauptsächlich bei 210—230° übergeht, ein krystallisirtes Chlorhydrat und orangerothes Platinsalz $(C_8H_{15}NO.HCl)_2PtCl_4$ liefert; es ist ein Isotropin und zerfällt durch Destillation mit Baryt in Aethylamin und ein stickstofffreies Oel (ähnlich wie Tropin, welches ein Methylamin giebt). Die Verbindungen stammen insgesammt vom Aethyltetrahydropyridin, $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH:CH\end{matrix}>N.CH_2.CH_3$, und zwar ist Isotropin die Methoxyverbindung desselben, Ecgonin carboxylirtes Isotropin und Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$, der benzoylirte Methyläther des Ecgonins.

Gabriel.

Beitrag zum Studium der Alkaloïde von Oechsner de Coninck (*Bull. soc. chim.* 48, 172—181). 1) Vergleichende Reactionen des α-Picolins und γ-Lutidins (aus Theeröl). Verfasser giebt zunächst die Niederschläge an, welche concentrirte Lösungen verschiedener Salze in den beiden Basen hervorrufen und schliesst daran ihr Verhalten gegen Natrium. Beide werden nach Verlauf weniger Tage in der Kälte durch dieses Metall polymerisirt; das β-Lutidin (aus Brucin) wird gleichfalls in das entsprechende Dilutidin übergeführt, während Anilin und Toluidin selbst nach Monaten durch Natrium nicht verändert werden. Zur Abscheidung der polymerisirten Producte wird empfohlen, die Masse mit wasserfreiem Aether zu behandeln und den nach dem Verdunsten desselben bleibenden öligen Rückstand vorsichtig mit Wasser zu versetzen und alsdann mit sehr verdünnter Essigsäure zu waschen. Der feuchten Luft ausgesetzt nehmen α-Picolin und γ-Lutidin Wasser auf, allein es entstehen nicht wahre Hydrate, sondern das Wasser löst sich progressiv

in jenen Basen, selbst in denen, welche, wie β-Lutidin und β-Collidin, darin unlöslich sind. Mit der Menge des von den Basen aufgenommenen Wassers wird ihre Vereinigung mit Alkyljodiden verlangsamt.

2) Vergleichende Reactionen des Pyridins (aus Theeröl), des gewöhnlichen und synthetischen Piperidins. Verfasser führt hier gleichfalls die Fällungen an, welche durch verschiedene Salzlösungen hervorgebracht werden. Durch eine kleine Quantität Natrium wird Pyridin in wenigen Tagen in Dipyridin umgewandelt, welches durch Behandeln des Reactionsproductes mit Aether isolirt wird. Natrium scheint das einzige Metall zu sein, welches die Polymerisation bewirkt, Versuche, dieselbe durch andere Elemente herbeizuführen, blieben erfolglos. Während das Chlorplatinat des Pyridins durch Kochen seiner wässerigen Lösung in das Platinopyridinsalz übergeht, das zur quantitativen Bestimmung der Base dienen kann, erleidet das entsprechende Salz des Piperidins keine Veränderung. Von seinen höheren Homologen unterscheidet sich das Pyridin dadurch, dass es ein constantes Hydrat bildet (vergl. Goldschmidt u. Constam, *diese Berichte* XVI, 2976). Piperidin ist weit weniger hygroskopisch als Pyridin; es zieht Kohlensäure aus der Luft an, welche Eigenschaft die Pyridinbasen nicht zeigen. Wie bekannt, wirkt Schwefelkohlenstoff heftig auf Piperidin ein unter Bildung von: $N(C_5H_{11}).CS.SN(C_5H_{11})$, auf Pyridin jedoch erst nach mehreren Wochen: es entsteht eine kleine Menge einer noch nicht untersuchten Verbindung. Salpetrige Säure, welche das Piperidin lebhaft unter Bildung von Nitrosopiperidin angreift, scheint auf Pyridin keine Wirkung auszuüben. Durch Einleiten von Untersalpetersäure in abgekühltes Pyridin entsteht ein in Nadeln krystallisirender, in Wasser leicht löslicher Körper, welcher wahrscheinlich ein Gemenge von Pyridinnitrat und -nitrit ist, das sich in Folge der durch Wasser hervorgerufenen Zersetzung des Stickstoffdioxyds in salpetrige Säure und Salpetersäure gebildet hat.

Kuhemann.

Ueber Leucomaïne: Alkaloïde, die aus Eiweissstoffen sich bilden von A. Gautier (*Bull. soc. chim.* **48**, 158—162). Die von Villiers veröffentlichte Mittheilung — über ein aus Leichen von Cholerakranken isolirtes Alkaloïd — (vergl. *diese Berichte* 18, Ref. 77), in welcher derselbe zugleich ankündigt, dass er zu untersuchen beabsichtige, ob sich nicht auch Alkaloïde im lebenden Organismus bei anderen Krankheiten bilden, giebt dem Verfasser Veranlassung, an seine früheren Arbeiten über Ptomaïne und Leucomaïne (Alkaloïde, welche höhere Organismen im normalen und pathologischen Zustande hervorbringen), deren weiteres Studium er sich vorbehält, und an die Untersuchungen anderer Forscher über denselben Gegenstand zu erinnern.

Kuhemann.

Physiologische Chemie.

Studien über die Einathmung von Dichlormethan und Tetrachlormethan von J. Regnauld und Villejean (*Compt. rend.* **100**, 1146—1148). Während Chlormethan auf das Nervensystem gleichsam wie ein abgeschwächtes Chloroform wirkt, übt Dichlormethan einen ähnlichen aber schwächeren Einfluss auf das Herz aus wie das Tetrachlormethan; jene sind relativ unschädliche, die beiden letzteren äusserst gefährliche Mittel. Gabriel.

Ueber die Abgabe von Kohlensäure und die Aufnahme von Sauerstoff durch die Blätter während der Dunkelheit von P. P. Dehérain und L. Maquenne (*Compt. rend.* **100**, 1234—1236). Das Volumenverhältniss der abgegebenen Kohlensäure zum absorbirten Sauerstoff ist (entgegen Bonnier und Mangin) oft grösser als 1 d. h. die Kohlensäure hat das grössere Volumen; der Respirationsvorgang der Blätter besteht also nicht blos in einer Umwandlung des absorbirten Sauerstoffs in Kohlensäure. Im Anschluss hieran erinnert Th. Schlösing (1236—1238) an die Thatsache, dass die Pflanzen mehr Wasserstoff enthalten, als zur Ueberführung des in ihnen vorhandenen Sauerstoffs als Wasser nöthig ist. Werden nun von dem aus der Kohlensäure abgeschiedenen Kohlenstoff die Elemente des Wassers, im Verhältniss, wie sie Wasser bilden, assimilirt (Kohlenhydrate), so muss, wenn man den Wasserstoffüberschuss verstehen will, sich eine Substanz verflüchtigen, welche reicher an Sauerstoff als an Wasserstoff und wahrscheinlich Kohlensäure ist. Gabriel.

Ueber einen neuen Apparat, das Hämaspektroskop, von M. de Thierry (*Compt. rend.* **100**, 1244—1246). In dem zum Nachweis minimaler Mengen Blut dienenden Apparate wird die zu prüfende Lösung in (bis zu 0.5 m) dicker Schicht spektroskopisch auf die charakteristischen Absorptionsstreifen geprüft; letztere liessen sich noch in einer $^1/_{100000}$ Hämoglobinlösung erkennen. Gabriel.

Die Wirkung des Chlorophylls, getrennt von der Athmung von G. Bonnier und L. Mangin (*Compt. rend.* **100**, 1303—1306). Das Studium der Wirkung des Chlorophylls, d. h. die Zersetzung der Kohlensäure durch die grünen Pflanzentheile im Lichte, ist erschwert durch die gleichzeitig stattfindende Athmung der Pflanze, wobei Sauerstoff aufgenommen und Kohlensäure abgegeben wird. Durch Messung des aufgenommenen und abgegebenen Gases erfährt man also nur das Resultat beider Vorgänge zusammen. Um lediglich die Chlorophyllwirkung zu ermitteln, benutzen Verfasser mit gleichem Erfolg die 3 nachstehenden Methoden. Die erste gründet sich auf die durch

frühere Versuche gestützte Annahme, dass der Einfluss des Lichtes auf die Athmung grüner und chlorophyllfreier Pflanzentheile identisch ist; man zieht also vom Gesammtvolumen der während der Belichtung absorbirten und abgegebenen Gase die Menge ab, welche allein durch Athmung bei gleicher Belichtung abgegeben worden wäre. Die zweite Methode beruht darauf, dass man durch Chloroform oder Aether die Assimilation unterdrücken kann, ohne die Athmung der Pflanze zu stören. Nach der dritten Methode setzt man physiologisch identische Pflanzen gleich lange dem Lichte aus und zwar die einen in einem luftgefüllten (I), die anderen in einem luftgefüllten, etwas Barytlösung enthaltenden (II) Gefässe; in II wird ein Theil (c) der bei der Respiration gebildeten Kohlensäure vom Barythydrat fixirt, welcher dem Plus an Sauerstoff (o) entspricht, *das sich in I vorfindet; o : c* giebt das Verhältniss der durch die Chlorophyllwirkung ausgetauschten Gase an. — Für die Stechpalme wurden nach den 3 Methoden die Werthe 1.25, resp. 1.28, resp. 1.20, für Ginster 1.15, 1.14, 1.10 gefunden. Das bei der Assimilation entwickelte Sauerstoffvolumen ist also grösser als das der zerlegten Kohlensäure. Gabriel.

Die Veränderungen in den Eiweissstoffen verschiedener Samen und der Kartoffeln beim Dämpfen unter hohem Druck von Behrend (*Chem. News* 51, 205—206). Die Eiweissstoffe von Lupinen, Erbsen, Mais, Sorghum, Kartoffeln, werden beim sechsstündigen Erhitzen der Samen (oder der Kartoffeln) mit Wasser in geschlossenen Flaschen auf 140° zum Theil gelöst, zum Theil zersetzt; die Samen werden als Mehl angewandt, die Veränderung der Eiweissstoffe im wässerigen Auszuge und im Rückstande durch Stickstoffbestimmungen verfolgt. Durch die genannte Behandlung wird laut der aufgeführten Tabelle die Menge des in löslichen Verbindungen in den betreffenden Samen enthaltenen Stickstoffs ungefähr verdoppelt; die Werthe sind für die einzelnen Samen (Kartoffeln) etwas verschieden; es wird darauf aufmerksam gemacht, dass der Futterwerth der Früchte leidet, wenn das Dämpfen über eine Stunde hinaus fortgesetzt wird. Mylius.

Einige Versuche über Beziehungen zwischen antiseptischer Wirkung und chemischer Constitution von J. R. Duggan (*Americ. Chem. Soc.* 62—65). Verfasser suchte diejenigen Mengen verschiedener Körper zu ermitteln, welche einer abgekochten Peptonlösung gleiche Widerstandsfähigkeit gegen die Entwicklung von zugesetztem Bacillus subtilis verleihen. Da sich die Versuche nur auf die drei Oxybenzoësäuren, die drei ersten Alkohole der Fettsäurereihe und einige Körper aus der Klasse der Phenole erstreckten, so haben dieselben über die gesuchten Beziehungen nichts feststehendes ergeben. Schertel.

Analytische Chemie.

Neue Anwendungen des Nitrometers von Alfred H. Allen (*Journ. Soc. of Chem. Industrie* IV, 178—182). Eine Quelle vielleicht häufiger Fehler beim Gebrauch des Nitrometers entspringt nach dem Verfasser aus dem Umstande, dass concentrirte Schwefelsäure das Stickoxydgas merklich zu lösen vermag. Nach Warington und Thorpe, sowie nach des Verfassers eigener Erfahrung soll bei der Analyse von Nitraten die concentrirte Schwefelsäure und die wässerige Lösung in dem Verhältniss von drei zu zwei angewendet werden. Auch bei der Analyse von Dynamit oder Schiessbaumwolle, welche gelöst in concentrirter Schwefelsäure in das Nitrometer eingeführt werden, soll man genauere Resultate erlangen, wenn man nach Vollendung der Reaction wenige Cubikcentimeter Wasser einlaufen lässt. — Für manche Anwendungen des Nitrometers lässt sich das Quecksilber vortheilhaft durch *concentrirte wässerige Lösungen ersetzen.* Zur Analyse des salpetrigsauren Aethyläthers und ähnlicher Präparate füllt Verfasser das Nitrometer mit concentrirter Kochsalzlösung und lässt durch den Trichter erst 5 ccm des Aethers, sodann 5 ccm concentrirte Jodkaliumlösung und zuletzt 5 ccm verdünnte Schwefelsäure einfliessen. Die Entwicklung von Stickoxydgas beginnt sofort und die Reaction vollendet sich durch zeitweiliges kräftiges Schütteln in wenigen Minuten. Für die Löslichkeit des Stickoxydgases soll eine Correction von 1.5 ccm angebracht werden. 1 ccm NO entspricht 0.003184 g Aethylnitrit. — Zur Bestimmung des Harnstoffes im Urin werden in das mit Kochsalzlösung gefüllte Nitrometer 2 ccm Urin und darauf 10 ccm der gebräuchlichen Lösung von Brom in Aetznatron gebracht. Die Stickstoffentbindung erfolgt, ehe noch die gebromte Lösung durch die Kochsalzlauge sinkt. Man schliesst sofort den verbindenden Kautschukschlauch durch eine Klemme und schüttelt den Inhalt des Nitrometers zur Vollendung der Zersetzung. In mancher Hinsicht erscheint es vortheilhaft, die Mischung des unterbromigsauren Natrons und Urins in einer kleinen Flasche mit einfach durchbohrtem Korke vorzunehmen, welche durch einen Gummischlauch mit der Röhre des Dreiwegehahnes in Verbindung steht. Diese Vorrichtung kann auch zur Bestimmung der Carbonate an Stelle von Scheibler's Apparat Anwendung finden. — Der Gehalt von Wasserstoffhyperoxydlösungen kann durch Messung des mit Kaliumpermanganat entwickelten Sauerstoffvolums ermittelt werden. Als Sperrflüssigkeit wird eine concentrirte Lösung von Natrium- oder Magnesiumsulfat angewendet, 1 ccm der Probelösung durch den Trichter eingegeben und hierauf eine mit Schwefelsäure angesäuerte starke Lösung von Kaliumpermanganat. —

Eine Verbindung des Nitrometers mit einer etwas abgeänderten Winkler'schen Gasbürette dient zur Analyse von Gasgemengen. Es sei hier nur auf die Zeichnung der Originalabhandlung verwiesen. — Wird das untere Ende der Nitrometerröhre abgeschnitten und mit einem Korke verschlossen, durch welchen ein Schenkel einer T-Röhre geht, während der eine Zweig desselben durch einen Quetschhahn verschlossen ist und der andere mit einem grösseren Vorrathsgefässe in Verbindung steht, so erhält man einen Apparat, welcher passend zur Erzeugung kleiner Gasmengen dient, welche mittelst des Dreiwegehahnes in andere Gefässe übergefüllt werden können. Bringt man z. B. Zink in das Nitrometerrohr, füllt dasselbe mit dem Reservoir mit Wasser und lässt Säure durch den Trichter eintreten, so gewinnt man luftfreies Wasserstoffgas. Die concentrirte Zinklösung kann man durch die mit Quetschhahn versehene Zweigröhre ablassen. Schertel.

Ueber die Anwendung von Longi's Methode zur Bestimmung von Nitraten bei der Wasseranalyse von C. W. Moulton (*Chem. News* 91, 207). Longi's Methode zur Bestimmung geringer Mengen von Salpetersäure, welche auf der Zerstörung der durch Diphenylamin und Schwefelsäure entstandenen Blaufärbung durch Zinnoxydullösung beruht (*diese Berichte* XVII, 145 Ref.) ist für verdünnte Lösungen nach des Verfassers Versuchen von geringem Werthe. Die Menge der zur Entfärbung nothwendigen Zinnlösung hängt mehr ab von dem Volum der Mischung als von dem Gehalt derselben an Salpetersäure; dieselbe Menge Salpetersäure in der doppelten Verdünnung erfordert nahezu doppelt so viel Zinnlösung als in der einfachen; die Entfärbung durch Zinnlösung geht sehr langsam von Statten. »Das Verhältniss von 1 Molekül Nitrat und 4 Molekülen Zinn, dessen Longi erwähnt, fand sich in keinem Fall auch nur annähernd bewahrheitet.« Mylius.

Lakmoïd und Carminsäure als Reagentien auf Alkali von Harry Napier (*Chem. News* 51, 206—207). Dem von Traub und Hock (*Berichte* XVII, 2615 und XVIII, 126, Ref.) entdeckten Lakmoïd rühmt Verfasser bei der Anwendung als Indicator zur Maassanalyse grosse Empfindlichkeit nach; der Farbenübergang scheint jedoch mehr durch freie Kohlensäure beeinflusst zu werden, als dies bei der Carminsäure der Fall ist; ganz undeutlich wird der Farbenübergang für beide Indicatoren, wenn die Neutralisation bei Gegenwart von Kohlensäure unter einem Druck von 3—4 Atmosphären erfolgt. Es werden weitere Versuche in Aussicht gestellt. Mylius.

Spektroskopische Bestimmung des Lithiums von L. Bell (*Americ. Chem. Journ.* 7, 35). Eine Lösung einer bekannten Menge reinen Chlorlithiums wird soweit verdünnt, dass das Spectrum gerade

am Erlöschen ist und die Verdünnung notirt. Eine andere Lösung von unbekanntem Lithiumgehalte wird sodann allmählich auf denselben Punkt gebracht und aus der nothwendigen Verdünnung der Lithiumgehalt berechnet. Zu den Versuchen wird eine sehr kleine Platindrahtschlinge benutzt, welche jedesmal durch Ausglühen gereinigt wird.

Schertel

Ein Verfahren zur Werthbestimmung des Zinkstaubes von H. N. Morse (*Americ. Chem. Journ.* **7**, 52). Es wird ein Apparat beschrieben, welcher Messung des aus dem Zinkstaube entwickelten Volumens Wasserstoff gestattet.

Schertel.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure durch Uransalze von A. Ordynsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1), 179—182). Verfasser macht den Vorschlag, beim Titriren der Phosphorsäure durch eine Uransalzlösung als Indicator einen Kochenilleaufguss zu benutzen, da derselbe direct zu der zu titrirenden Flüssigkeit zugesetzt und die Endreaction bequemer und genauer, als durch Blutlaugensalz festgestellt werden kann. Seine Versuche stellte er mit $^1/_{100}$ Normallösungen von $(NH_4)_3HPO_4$ an, indem er zu 25 ccm derselben 2,5 ccm einer Lösung von Essigsäure und essigsaurem Natrium und 1 ccm eines Aufgusses von 80 pCt. Alkohol auf Kochenille zusetzte und dann mit einer Lösung von salpetersaurem Uranoxyd bis zum Erscheinen einer dunkelgrünen Färbung titrirte. Dieser Moment ist leicht zu beobachten, da die Flüssigkeit schon vorher grau wird und zwar noch früher, als durch Blutlaugensalz eine Veränderung bemerkt werden kann. Ordynsky hofft, dass sein Vorschlag einer quantitativen Prüfung unterworfen werden wird.

Jawein

Maassanalyse der Zuckerarten durch Fehling'sche Lösung von Ch. Girard (*Ann. chim. phys.* [6] **5**, 143). Die Normalflüssigkeit wurde dargestellt durch Mischen einer Lösung von 34.65 g trockenen Kupfersulfats in 200 ccm destillirtem Wasser mit 137 g Seignettesalz, gelöst in 480 ccm Natronlauge vom specifischen Gewicht 1.14 und Verdünnen der Mischung auf 1 Liter bei der Temperatur 15°. 10 ccm dieser Lösung müssen genau von 0.05 g Traubenzucker reducirt werden. Um genaue Resultate zu erhalten, darf die zu prüfende Flüssigkeit nicht mehr als 0.05 g Zucker enthalten. Die Menge des in Oxydul übergeführten Kupferoxyds ändert sich mit den verschiedenen Zuckerarten und mit der Verdünnung (vergl. Soxhlet, *diese Berichte* XIII, 826).

Ruhemann.

Schnelle Bestimmung der festen Rückstände mit Hülfe des luftverdünnten Raumes von O. Peter (*Bull. Soc. Chim.* **43**, 71—74). Gautier hat bereits auf die Wichtigkeit der Bestimmung des

Weinextractes, der durch Verdampfen des Weines im luftverdünnten Raume erhalten wird, aufmerksam gemacht (vergl. *diese Berichte* X, 92). Die von demselben angegebene Methode zur Gewinnung des Extractes nimmt indess 5—8 Tage in Anspruch; in kürzerer Zeit gelangt man nach den Angaben des Verfassers zum Resultat, wenn man einen porösen Körper, als solcher eignet sich ein Papierfilter, in die Flüssigkeit einführt; dieselbe verdampft alsdann über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume in höchstens 18 Stunden. Diese Methode lässt sich auch zur Bestimmung der Milch, des Bieres, des Essigs etc. anwenden. Ruhemann.

Zur Chininprüfung von A. Vogel (*Sitzungsber. Münch. Akad.* 1885, 1—8). Der Verfasser bespricht die näheren Bedingungen seiner Chininreaction (*diese Berichte* XVI, 1888, Ref.), welche auf der Rothfärbung einer Chinin enthaltenden Flüssigkeit mit Bromwasser, Ferrocyankalium und Borax oder anderen schwach alkalischen Substanzen, wie Marmor oder Dinatriumphosphat beruht. Gemäss der Beobachtung von Giolart werden auch Cinchonin, Strychnin, Kaffeïn, Morphium durch diese Reaction angezeigt. Zum Nachweis der Alkaloide in Chinarinden ist die Reaction nicht geeignet, wenn sie gerbsäurehaltig sind; der spätere Theil der Abhandlung ist mehr von botanischem Interesse. Myllus.

Zur quantitativen Bestimmung des Asparagins und des Glutamins von E. Schulze (*Journ. pr. Chem.* **31**, 233—246). Ausführliche Darstellung des *Ber.* XVII, Ref. 56 angegebenen Verfahrens. Schotten.

Berichtigungen:

Jahrg. XVIII, No. 8, Ref., S. 281, Z. 25 v. o. lies: »74.95« statt »74.95 pCt.«
» » » 8, » » 281, » 26 v. o. lies: »44.04« statt »44.04 pCt.«
» » » 8, » » 281, » 29 v. o. lies: »43.98« statt »43.98 pCt.«
» » » 8, » » 295, » 19 v. o. zu streichen: »Rückstände von der Cremor tartari-Fabrikation«.

Bericht über Patente

von **Rud. Biedermann.**

Vogt & Figge in Westerhüsen bei Magdeburg. Verfahren und Apparat zur Herstellung von Alkalicarbonaten aus Sulfaten. (D. P. 31675 vom 10. September 1884.) Das Alkalisulfat wird mit Thon, Magnesia, Kalk oder Kieselerde gemischt und das Gemisch durch Rösten in eine lockere Masse verwandelt, die bei Rothglut noch nicht schmilzt. Diese Masse wird in kleine Stücke zerbrochen und in senkrechten gusseisernen Retorten erhitzt, während von oben Kohlenoxydgas hindurchstreicht. Das Sulfat wird zu Sulfid reducirt, und die entstandene Kohlensäure wird dazu benutzt, um dieses in Carbonat zu verwandeln. Dies geschieht, indem mittelst eines Injectors ein Gemisch von Kohlensäure und Wasser von unten durch die Retorte getrieben wird. Wenn aller Schwefel als Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist, so wird die Masse ausgelaugt und die Lösung auf Soda bezw. Potasche verarbeitet. Wesentlich bei diesem Verfahren ist die bei Rothglut porös lockere Beschaffenheit des Materials. Das Kohlenoxyd wird in einem mit Coks gespeisten und mit Sauerstoff, allenfalls auch mit trockener Luft betriebenen Generator dargestellt. Dasselbe muss frei von Wasserstoff sein, ein wasserhaltiges Feuerungsmaterial wird daher nicht angewendet. Das Kohlenoxyd tritt in erhitztem Zustande in die Retorten. Die im Verfahren entstandene Kohlensäure wird in eine andere Retorte einer Batterie oder in einen Gasbehälter geleitet.

Mebus & Decastro in Newyork. Rotirende Mischgefässe für die Darstellung von Strontiumcarbonat und Ammoniumsulfat. (D. P. 31668 vom 2. Juli 1884.) Strontiumsulfat wird in Pulver von solcher Feinheit verwandelt, dass es ein Sieb mit 80 Maschen, mindestens mit 30 Maschen, auf 1 Linearcentimeter passirt. Dies Pulver wird in Wasser angerührt und mit Ammoncarbonat versetzt oder mit Ammoniak unter Zuleiten von Kohlensäure. Die Masse wird nun tüchtig gerührt und geschüttelt, damit sich kein Strontiumsulfat absetzen kann. Zu diesem Zweck werden rotirende Mischgefässe angewendet, deren hohler Raum ungleichmässig um die Rotationsachse vertheilt ist, oder welche durch radial oder nach der halben Sehne gelegte Wände in Abtheilungen zerlegt sind, und deren Rührvorrichtung sich unabhängig von dem Mischgefäss dreht. Mit Hülfe dieser Apparate und infolge der weitgehenden Zerkleinerung des Strontiumsulfats gelingt die bekannte Umsetzung mit Ammoniumcarbonat vollständig.

A. R. Pechiney & Co. in Salindres und Walter Weldon in Rede Hall (Burstow bei Crawley). Darstellung von Chlor aus theilweise entwässertem Magnesiumoxychlorid. (D. P. 31671 vom 8. August 1884.) Das Verfahren Weldon's zur Nutzbarmachung des im Chlormagnesium enthaltenen Chlors vom Jahre 1881 (vergl. diese Berichte XV, 399) besteht darin, dass zu einer concentrirten wässerigen Lösung von Chlormagnesium freie Magnesia gesetzt und jene Lösung dadurch in ein festes Magnesiumoxychlorid verwandelt wird, welches dann in einem Luftstrom erhitzt wird. Das so dargestellte Magnesiumoxychlorid enthält mindestens 6 Moleküle Wasser. Die Gegenwart dieses Wassers bewirkt, dass beim Erhitzen im Luftstrom nur wenig freies Chlor und meist freie Salzsäure entsteht. Die Erfinder erhitzen nun das Magnesiumoxychlorid, welches sechs oder mehr Moleküle Wasser enthält, zuerst bei 150 bis 200°, um einen Theil des Wassers zu verflüchtigen, bis ein weniger wasserhaltiges Oxychlorid entsteht. Wenn man dieses im zweiten Stadium bei Zutritt von Luft oder Sauerstoff stark erhitzt, so werden von dem Chlor des Magnesiumoxychlorids beinahe 60 pCt. in freiem Zustande, der Rest wird als Salzsäure entwickelt. Wenn man letztere condensirt, mit Magnesia neutralisirt, das entstehende Chlormagnesium in Oxychlorid verwandelt und wie oben behandelt, so wird schliesslich alles Chlor in freiem Zustande erhalten werden.

Ludw. Mond und G. Jarmay in Northwich. Verfahren zur Darstellung von ammoniakfreiem Natriumbicarbonat bei der Ammoniaksodafabrication. (D. P. 31682 vom 4. November 1884). Das Rohbicarbonat der Ammoniaksodafabrication wird in warmem Wasser unter Anwendung von Druck und einer Temperatur, bei welcher sich das Bicarbonat noch nicht zersetzt, aufgelöst. Beim Erkalten krystallisirt reines Bicarbonat aus. Die Mutterlauge dient so lange zur Auflösung neuer Mengen Rohbicarbonates, bis sich in derselben genügende Mengen fremder Salze und Ammoniak angesammelt haben. Dann dient dieselbe entweder zum Waschen des Rohbicarbonates, oder es wird das Ammoniak abdestillirt, und die fremden Salze werden durch Verdampfung gewonnen.

Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung gelber Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl und Tetrazodixylyl auf die Oxybenzoësäuren. (D. P. 31658 vom 14. Juni 1884.) 10 kg schwefelsaures Benzidin werden in 150 L Wasser fein suspendirt, 20 kg Salzsäure von 21° B. zugesetzt und mit 2½ kg salpetrigsaurem Natron azotirt. Die entstandene Tetrazodiphenyllösung wird in eine Lösung von 5 bis 10 kg reiner Salicylsäure oder einer der beiden anderen Oxybenzoësäuren in 40 kg Natronhydrat und 250 L Wasser unter heftigem Rühren langsam einlaufen gelassen. Es fällt

ein in Wasser fast vollständig unlöslicher Niederschlag aus, welcher abgepresst und neutral gewaschen wird. Die in der Presse zurückbleibende Paste eignet sich direct zum Färben und Drucken; sie färbt ungebeizte Baumwolle im kochenden Seifenbade echt schwefelgelb.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M. Verfahren zur Darstellung von Metachlorbenzaldehyd. (D. P. 31842 vom 5. August 1884.) Das Verfahren gründet sich auf die von Sandmeyer (diese Berichte XVII, S. 1633) beschriebene Methode, eine Amidogruppe in aromatischen Verbindungen durch Chlor zu ersetzen. Diese Methode besteht in der Behandlung der aus den Amidoverbindungen darstellbaren Diazokörpern mit Kupferchlorür in der Wärme. Zur Herstellung des Chlorbenzaldehyds wird der nitrirte Benzaldehyd zunächst durch Reduction in Amidobenzaldehyd übergeführt; aus dem so gewonnenen Amidoaldehyd wird in salzsaurer Lösung mit Nitrit das Diazochlorid des Benzaldehyds und durch Erhitzen dieser Verbindung mit Kupferchlorür der Metachlorbenzaldehyd gebildet.

Dittler & Co. in Höchst a. Main. Verfahren zur Darstellung antimonhaltiger Substanzen. (D. P. 31688 vom 15. November 1884.) Bekanntlich ist das Antimonoxyd in den wässerigen Lösungen der Alkalien, alkalischen Erden, sowie der Carbonate der ersteren sehr schwer löslich. Löst man dagegen ein Alkali, eine alkalische Erde oder ein Alkalicarbonat in Glycerin unter Zusatz von etwas Wasser und trägt in die erwärmte Lösung Antimonoxyd ein, so löst sich dasselbe in beträchtlicher Menge darin auf. Die entstandene antimonhaltige Lösung lässt sich beliebig mit Wasser verdünnen, ohne Antimon abzuscheiden, und sie erscheint daher wohl geeignet, als Ersatz für Brechweinstein in der Industrie eine Rolle zu spielen.

Curtius Brockhoff in Duisburg und C. Fahlberg in Philadelphia. Verfahren zur Darstellung von kalkfreiem Bleisuperoxyd. (D. P. 31669 vom 12. Juli 1884.) Ganz kalkfreies reines Bleisuperoxyd wird aus Bleisulfat oder irgend einem Bleisalz dargestellt, indem man das Bleisalz mit der nöthigen Menge Alkalicarbonat behandelt, um zunächst das Blei in Carbonat überzuführen und dasselbe hierauf mit Alkalihypochlorit unter Zusatz von Soda zu Bleisuperoxyd oxydirt.

G. Kassner in Breslau. Verfahren zum Bleichen von Flüssigkeiten mittelst mangansauren Baryts. (D. P. 31666 vom 8. Juni 1884.) Das Patent bezieht sich auf die Anwendung des pulverisirten mangansauren Baryts $BaMnO_4$ als Bleich- bezw. Oxydationsmittel für Flüssigkeiten von neutraler, alkalischer oder saurer Reaction; ferner auf die Regeneration des mangansauren Baryts durch

Glühen bei Luftzutritt aus der Verbindung von Mangansuperoxyd mit Baryt MnO_2BaO.

Jaffé & Darmstädter in Charlottenburg. Herstellung eines Mittels aus Glycerin-Destillationsrückständen zur Verhütung der Bildung festen Kesselsteins. (D. P. 31695 vom 12. August 1884 ab.) Der bei der Destillation des Glycerins resultirende Rückstand war bisher unverwendbar und für die Glycerindestillationen eine grosse Unbequemlichkeit. — Die dicke, klebrige Masse, welche nur wenig Glycerin enthält, wird zunächst, am besten unter Druck, in Lösung gebracht. Ungelöst bleibender kohliger Rückstand wird durch Filtration von der Lösung getrennt, die nun durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak oder Soda von Kalk befreit und schliesslich über Knochenkohle filtrirt wird. Es resultirt eine klare Flüssigkeit von gelbbrauner Farbe. Ein geringer Zusatz derselben zum Kesselwasser genügt, um bei kalkhaltigem Wasser die Ansetzung von festem Kesselstein an die Kesselwände vollständig zu vermeiden. Der kohlensaure Kalk scheidet sich in Form eines leicht zu entfernenden Schlammes ab.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S. Stallschreiberstr. 45-46.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Einfluss des Ueberganges vom flüssigen in den festen Zustand auf die Dampfspannung von W. Ramsay und S. Young (*Phil. Trans. Royal Soc.* 1884, 461). Die Verfasser haben an Campher, Benzol, Essigsäure, und auch an Wasser, in Uebereinstimmung mit einem bekannten Satze der Thermodynamik, experimentell nachweisen können, dass die Dampfspannung eines und desselben Stoffes bei gleicher Temperatur verschieden ist, wenn man denselben im festen und im flüssigen (überschmolzenen) Zustande vergleicht. Horstmann.

Ueber die Wärmeentwicklung bei der Quellung und Lösung der Colloïde von E. Wiedemann und Ch. Lüdeking (*Ann. Phys. Ch.* N. F. XXV, 145). Aus ihren Versuchen, die mit Gelatine, Gummi arabicum, Traganthgummi, Gerbsäure, Gerstenzucker und Rohrzucker, Weinsäure und Kieselsäure angestellt sind, schliessen die Verfasser, dass die Auflösung eines trockenen Colloïds sich aus zwei Processen zusammensetzt. Der eine, die Hydration und Quellung, erfolgt unter Wärmeentwickelung, der zweite, die eigentliche Lösung des Hydrates, ist von Wärmebindung begleitet. Horstmann.

Ueber die Abhängigkeit der specifischen Wärme einiger Wasseräthylalkoholgemische von der Temperatur von Ad. Blümcke (*Ann. Phys. Ch.* N. F. XXV, 154). Die Messungen sind vermittelst des Eiscalorimeters ausgeführt; sie ergeben keine wesentlich neuen Resultate. Horstmann.

Ueber spontane, durch innere Kräfte hervorgerufene Formänderungen krystallisirter fester Körper von O. Lehmann (*Ann. Phys. Ch.* N. F. XXV, 173). Verfasser hat vermittelst des Mikroskops an mehreren Stoffen (Chinonhydrodicarbonsäureester, Protocatechusäure, Chlorammonium) die merkwürdige Beobachtung gemacht,

dass die anfänglich aus der geschmolzenen Masse gebildeten Kryställchen derselben während der Abkühlung bei einer gewissen Temperatur plötzlich auffallende Gestaltsänderungen erfahren, welche durch Zeichnungen verdeutlicht werden. An diese Thatsache knüpft er ausgedehnte theoretische Betrachtungen, welche sich auf den verschiedensten Gebieten der Molekularmechanik bewegen. Horstmann.

Uebersättigung von Salzlösungen von W. W. J. Nicol (*Phil. Mag.* XIX, 453). Nach des Verfassers Ansicht sind nur diejenigen Lösungen wirklich übersättigt, welche einen Theil des gelösten Salzes, das sie beim Erhitzen in Gegenwart eines Ueberschusses des Salzes aufgenommen haben, nach dem Abkühlen allmählich in kürzerer oder längerer Zeit von selbst wieder abgeben. Diese Erscheinung könne bei allen Salzen beobachtet werden. Die gewöhnlich sogenannte Uebersättigung dagegen, welche bei Ausschluss des gelösten Salzes permanent bleibt, werde nur an Hydraten gefunden. Die scheinbar übersättigten Lösungen dieser Hydrate sollen stets das wasserfreie Salz enthalten und mit diesem nicht gesättigt sein. Verfasser sucht diese Meinung durch Beobachtungen über das Molekularvolum der Lösungen von Natriumthiosulfat und Natriumsulfat zu stützen, und durch die Thatsache, dass die übersättigten Lösungen dieser Salze noch von dem wasserfreien Salze aufnehmen können. — Schon früher (*diese Berichte* XVII, Ref. 458) hat der Verfasser aus volumetrischen Beobachtungen allgemein geschlossen, dass alle krystallisirten Hydrate nur in wasserfreiem Zustande in Lösungen enthalten seien, und er bekämpft auch in der vorliegenden Mittheilung die entgegenstehenden Ansichten. Unter Anderem behauptet er, der Farbenwechsel der Lösungen von Kobaltchlorid beim Erhitzen werde besser durch eine Aenderung in der Molekularconstitution, als durch eine Aenderung in dem Wassergehalte des gelösten Salzes erklärt, da auch das krystallisirte Hydrat des Kobaltchlorids beim Erhitzen bis in die Mitte der Krystalle seine Farbe von roth in blau ändere, ohne Wasser abzugeben und ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren (vergl. dagegen A. Potilitzin, *diese Berichte* XVII, 276a). Horstmann.

Ueber Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten von W. Alexejew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1), 99—109). Um sich zu überzeugen, ob die wässerigen Lösungen von Phenol, Anilin, flüssiger Benzoë- oder Salicylsäure u. s. w. Fälle von einfach vor sich gehenden Lösungen darstellen, bei welchen keine chemischen Verbindungen des Lösungsmittels mit dem sich lösenden Körper entstehen, untersucht Verfasser die sich aus einigen Flüssigkeiten mit geschmolzenem Schwefel bildenden Lösungen. Der Schwefel besitzt bekanntlich bei weitem nicht dieselbe Fähigkeit, Verbindungen einzu-

gehen, wie Wasser. Die folgende Tabelle zeigt die wichtigsten Resultate der ausgeführten Versuche:

Benzolgehalt der Lösung in pCt.:

8.5 11.8 21.9 24.2 32.3 44.3 51.2 64.92 73.7 78.5.

Sättigungstemperatur:

102° 120° 156° 159° 162.5° 160° 151° 128° 102° 86°.

Toluolgehalt der Lösung in pCt.:

6.4 8.47 9.64 13.64 20.83 31.66 42.4 61.97 78.1.

Sättigungstemperatur:

103° 125° 127° 150° 172° 179.5° 171° 137° 50°.

Bedeutend geringer ist die gegenseitige Löslichkeit des flüssigen Schwefels und der Xylole oder des Cymols. Die Versuche mit dem Cymol waren bis zu einer Temperatur von 220° geführt worden, jedoch ohne ein Vermischen der Flüssigkeiten zu erreichen. Brombenzol vermischt sich mit Schwefel in allen Verhältnissen; Chlorbenzol bildet mit demselben Lösungen.

Chlorbenzolgehalt der Lösung in pCt.:

12.15 24.92. 32.97 43.05 55.33 60.07 68.27 81.16.

Sättigungstemperatur:

85° 106.5° 116° 116° 110.5° 103.5° 93° 67°.

Anilin giebt mit flüssigem Schwefel gleichfalls Lösungen.

Anilingehalt der Lösung in pCt.:

7.11 9.7 10.58 20.3 21.28 31.75 50.42 52.51 62.4 70.5 85.9.

Sättigungstemperatur:

104° 114° 116.5° 135° 138° 137° 133° 131° 123° 111° 72°.

Noch geringer ist die gegenseitige Löslichkeit von Phenol und Schwefel. Desgleichen auch diejenige der Alkohole der Fettreihe. Eine bessere Löslichkeit zeigt das Allylsenföl, was seines Schwefelgehaltes wegen auch zu erwarten war.

Senfölgehalt der Lösung in pCt.:

10.69 14.14 26.25 43.28 54.9 72.82.

Sättigungstemperatur:

90.5° 103.5° 122° 124° 117° 81.5°.

Bei der graphischen Darstellung dieser Resultate erhält man Curven, welche eine regelmässige Zunahme der Löslichkeit ohne Maxima und Minima zeigen. Ausserdem können die angeführten Lösungen noch zur Bestätigung der von Alexejew schon früher (*diese Berichte* XVII, Ref. 38) für wässerige Lösungen aufgefundenen Regel dienen, nämlich der, dass die Löslichkeit eines Körpers von grösserer Cohäsion immer bedeutender ist, als die Löslichkeit des sich

in ihm lösenden Körpers von geringerer Cohäsion. Das Vorhandensein von Minima für wässerige Lösungen von Isobutyl- und Amylalkoholen erklärt sich durch die Zersetzung ihrer Hydrate, deren Formel, nach der Analogie mit dem Aethylalkohol zu urtheilen, $A + 3H_2O$ sein muss. Die Beständigkeit solcher Verbindungen muss nun verschieden sein, je nachdem sie sich in Gegenwart eines Ueberschusses von Alkohol oder Wasser befinden. In der That sind von Körpern von der Zusammensetzung $A + B$; $A + 2B$; $A + 3B$ u. s. w. die Bildungsgeschwindigkeiten gleich: $C.N.N'$; $C'N.(N')^2$; $C''N.(N')^3$ u. s. w., wo N und N' die Molekülanzahl in der Volumeinheit und C einen bestimmten Coëfficienten bezeichnen. Wird also N — 2, 3, 4 u. s. w. mal grösser, so nimmt auch die Geschwindigkeit ebenso viel mal zu, während sie bei derselben Zunahme von N' — 4, 9, 16 u. s. w. mal grösser wird, d. h. bedeutend schneller zunimmt. Folglich müssen die Alkoholhydrate in Gegenwart von Wasser beständiger sein, was auch in der That mit der Wirklichkeit übereinstimmt.

Jawein.

Bemerkungen zu dem Absorptionsspectrum der Untersalpetersäure von L. Bell (*Americ. Chem. Journ.* 7, 32). Aus seinen Beobachtungen über die Veränderung des Absorptionsspectrums der Untersalpetrigsäure bei wachsender Temperatur schliesst der Verfasser, dass die Untersalpetersäure in der molekularen Verbindung N_2O_4 überhaupt kein Absorptionsspectrum erzeuge, denn die bekannten Absorptionsbänder bleiben dieselben auch bei Temperaturen, bei welchen N_2O_4 sicher nicht mehr besteht und keines der Bänder erscheint verstärkt unter Umständen, unter welchen N_2O_4 reichlich vorhanden sein muss. Das Absorptionsspectrum ist daher NO_2 allein zukommend, N_2O_4 ist farblos und seine Gegenwart wirkt einfach verdünnend.

Schertel.

Ueber die Erscheinung der krystallinischen Ueberschmelzung und über die Geschwindigkeit der Umwandlung des prismatischen Schwefels in den octaëdrischen von D. Gernez (*Compt. rend.* 100, 1343—1345 und 1382—1385). Als krystallinische Ueberschmelzung (sur chauffe crystalline) wird nach Mallard der stabile Zustand des prismatischen Schwefels bei den Temperaturen, bei denen der Schwefel in die octaëdrische Modification überzugehen vermag, aber noch nicht übergegangen ist, bezeichnet. Die Geschwindigkeit dieser Umwandlung (Entglasung) wird von sämmtlichen Versuchsbedingungen beeinflusst: sie ist abhängig von der Temperatur der Umgebung, vom Wärmegrad, bei dem die Prismen krystallisirten, von der Zeitdauer des Verweilens der Krystalle im Bade, wo sie entstanden, von der Temperatur, bei welcher der Schwefel vor Uebergang in die prismatische Form geschmolzen wurde, von der Dauer

des Verweilens im Schmelzbad, und endlich von den Behandlungen, welche der Schwefel zuvor erlitten hat (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 4). Gabriel.

Untersuchungen über den Uebergang der arsenigen Säure aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand von Clemens Winkler (*Journ. prakt. Chem.* **81**, 247). Regnault (*Ann. Chim. Phys.* **76**, 144) beobachtete das Trübewerden des Arsenglases beim Erhitzen auf 100° und mikroskopische Beobachtungen, welche von Prof. A. Stelzner und Dr. P. Mann an durchsichtigen Splittern und einem unter Anwendung von Petroleum hergestellten Dünnschliffe gemacht wurden, bewiesen, dass ein eigenthümlicher Spannungszustand in der völlig amorphen, glasartigen, arsenigen Säure herrsche, welcher beim Erhitzen verschwindet, während eine rasch fortschreitende Trübung durch die ganze Masse sich verbreitet. Diese Trübung ist keine Folge einer Krystallbildung und kann durch eine Steigerung der Temperatur bis nahe zum Erweichen des Arsenglases wieder beseitigt werden. Eine allmähliche von aussen nach innen oder den Kluftflächen entlang fortschreitende Trübung erfährt das Arsenglas beim Aufbewahren. Klaproth schrieb diese Erscheinung der Einwirkung der Luft, W. Krüger (*Kastner's Archiv* **2**, 473) derjenigen des Wasserdampfes zu. Arsenglas, welches der Verfasser in luftleeren oder mit durch Phosphorsäureanhydrid getrockneten Gasen angefüllten Glasröhren eingeschmolzen und länger als zwei Jahre aufbewahrt hatte, ist unverändert geblieben, die bereits begonnene Umwandlung einer anderen Probe kam unter gleichen Umständen zum Stillstande. Arsenglas, welches in durch concentrirte Schwefelsäure oder durch Chlorcalcium getrockneter Luft aufbewahrt war, zeigte sehr schwache, nur oberflächlich in parallelen Streifen auftretende Trübung und hatte nach 15 Monaten 0.02 pCt. seines ursprünglichen Gewichtes zugenommen. In freier Luft war nach 15 Monaten die Trübung bis auf einen kleinen Kern ins Innere vorgedrungen, in mit Wasserdampf gesättigter war die Umwandlung in gleicher Frist eine totale; die Gewichtszunahme betrug im ersteren Falle 0.2009 pCt., im letzteren 0.3315 pCt. — W. Krüger wollte 6.1 pCt. gefunden haben. — Obwohl diese Wasseraufnahme nur eine hygroskopische sein dürfte, so ist doch bemerkenswerth, dass selbst durch fortdauerndes Erhitzen auf 110° nicht mehr als 41.8 pCt. der aufgenommenen Feuchtigkeit ausgetrieben werden konnten. — Das specifische Gewicht der glasigen Säure wurde beim Wägen unter Wasser = 3.7165, unter Petroleum = 3.6815 gefunden, das der octaëdrischen Säure unter Wasser = 3.6283, unter Petroleum = 3.6431. — Bussy (*Compt. rend.* **24**, 774), welcher die Löslichkeit der beiden Modificationen der arsenigen Säure untersuchte, hat dabei wahrgenommen, dass die amorphe Säure innerhalb der Lösung in den

krystallinischen Zustand übergehe. Dieses wird nach des Verfassers Beobachtungen meist nach 24 Stunden durch Abscheidung kleiner Octaëder sichtbar. Durch genaue Versuche, bei welchen kleine staubfreie Stückchen in verschlossenen Probircylindern mit Wasser nahezu bedeckt wurden, wurde die Löslichkeit in 100 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur nach verschiedenen Zeiträumen wie folgt ermittelt:

	a. Glasige, arsenige Säure Theile		b. Emailartige, arsenige Säure Theile		Verhältniss a : b
1 Stunde	1.589	Kein Krystallabsatz	0.023	Kein Krystallabsatz	69.08 : 1
3 Stunden	2.356		0.088		26.77 : 1
6 »	3.666		0.353		10.38 : 1
12 »	3.361	Krystallabsatz	0.364		9.23 : 1
24 »	3.306		0.956		3.45 : 1
2 Tagen	2.629		1.627	Kein Krystallabsatz	1.61 : 1
4 »	2.429		1.814		1.33 : 1
7 »	1.763		1.673		1.05 : 1
3 Wochen	1.713		1.776		0.96 : 1
2¼ Jahren	1.707		1.712		0.99 : 1

100 Theile siedendes Wasser lösten:

	glasige, arsenige Säure	emailartige, arsenige Säure
nach 3stündigem Kochen . .	11.460 Theile	10.140 Theile
nach 10stündigem Kochen . .	11.856 »	10.176 »

Die Umwandlung der amorphen, arsenigen Säure in die krystallinische geschieht augenscheinlich dadurch, dass das Arsenglas bei geeigneter Temperaturveränderung sich mit Wasser beschlägt, welches eine wenn auch noch so geringe Menge arseniger Säure löst. Die Lösung krystallisirt theilweise aus und das Wasser vermag eine neue darunter liegende Schicht Arsenglas anzugreifen. Als Stücke der amorphen Säure mit Wasser bedeckt bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossenen Röhren aufbewahrt wurden, zeigte sich bereits nach wenigen Stunden merkliche Trübung, die sich aber selbst nach zwei Jahren noch nicht zum emailartigen Ansehen gesteigert hat; beim Oeffnen der Röhren sah man die Stücke bis ins Innere hinein zu einem Aggregate wohl ausgebildeter Octaëder umgewandelt. Unter Alkohol oder Aether verläuft die Umwandlung ähnlich, wenn auch langsamer, entgegen den Angaben von Christison und H. Rose, welche die Unveränderlichkeit des Arsenikglases unter Wasser und Alkohol behaupteten.

Schertel.

Ueber das Additionsproduct PF_3Br_2 aus Brom und Trifluorphosphor von H. Moissan (*Compt. rend.* 100, 1348—1350). Trockener Trifluorphosphor vereinigt sich mit trockenem Brom bei —10° zu der Verbindung PF_3Br_2, einer beweglichen, bernsteingelben Flüssigkeit, welche an feuchter Luft stark raucht, durch Wasser in Phosphor-, Fluss- und Bromwasserstoffsäure zerfällt, die Respirationsorgane heftig angreift, unter —20° hellgelbe Krystalle bildet und sich schon bei 15° nach der Gleichung $5PBr_2F_3 = 3PF_5 + 2PBr_5$ zerlegt. Gabriel.

Ueber die Zusammensetzung des Wasserstoffsupersulfids und die perlmutterartige Modification des Schwefels von P. Sabatier (*Compt. rend.* 100, 1346—1347). Verfasser hat die nach Thenard durch Vermischen von Salzsäure mit Calciumsupersulfid bei —10° dargestellte gelbe Flüssigkeit unter 40—100 mm Druck aus dem Wasserbad bei 60—85° destillirt: anfangs zersetzt sich der Dampf unter Schwefelabscheidung, dann verdichtet sich das Persulfid in farblosen Tropfen, später (gegen 90°) gehen röthliche Tropfen über. Im Destillationsgefäss verbleibt eine leuchtend hellgelbe, bewegliche Flüssigkeit von angreifendem Geruch, welche die Zusammensetzung H_2S_5 zeigt, doch scheint das destillirte Persulfid nach der Formel H_2S_2 zusammengesetzt und der beobachtete Ueberschuss an Schwefel durch partielle Zersetzung bedingt zu sein. — Das Wasserstoffsupersulfid wird in Berührung mit Alkoholen oder Aethern unter Abscheidung der perlmutterartigen Modification des Schwefels zersetzt: letztere lässt sich auf diesem Wege schnell und bequem bereiten. Gabriel.

Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen von von S. M. Jörgensen (*Journ. prakt. Chem.* 81, 262). **V. Ueber die Sulfatpurpureokobaltsalze** (siehe *diese Berichte* XVIII, Ref. 212). Gibbs und Genth beschrieben ein saures Purpureosulfat, welches Gibbs später als ein saures Roseosulfat ansah. Die von den beiden Forschern angegebene Methode, Anrühren des Chloropurpureokobaltchlorides mit Vitriolöl und Verdünnen mit Wasser, sobald die Chlorwasserstoffentwicklung vorüber ist, liefert nur saures oder normales Chloropurpureosulfat, wird aber Wärme in Anwendung gebracht, so entsteht saures Sulfatopurpureokobaltsulfat, $(SO_4)_2(\dot{C}o_2, 10NH_3).2SO_4H, 4H_2O$. 20 g Chloropurpureokobaltchlorid werden nach und nach mit 72 g concentrirter Schwefelsäure in einer Porcellanschale zusammengerührt, nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung etwa 4 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, wobei das entstandene Chlorosulfat sein Chlor als Salzsäure abgiebt, hierauf mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade, soweit möglich, eingedampft. Man verdünnt in einem Becherglase mit 2 Volumen Wasser und filtrirt rasch. Während eintägigem Stehen scheidet sich das gesuchte Salz

in reichlichen, rectangulären, glänzenden, dichroitischen Krystallnadeln ab, welche auf einem Trichter trocken gesogen und mit Weingeist von 95° Tr. rein gewaschen werden. Aus der Mutterlauge kann durch Zusatz des gleichen Volumen Weingeist normales Roseokobaltsulfat erhalten werden. Das Sulfatopurpureosalz verliert bei 110° alles Wasser, ohne weitere Veränderung zu erleiden. Die kalte, wässerige Lösung giebt nach mehrtägigem Stehen über Baryumcarbonat ein schön carmoisinrothes, alkalisches Filtrat, welches mit Salzsäure Kohlensäure entwickelt und dann die Reactionen der Sulfatopurpureosalze zeigt. Durch längeres Erwärmen mit halbverdünnter Salzsäure geht das Salz vollständig in Chloropurpureochlorid über. Die Lösung des Sulfatosulfates in verdünntem Ammoniak wird durch Kochen in basisches Roseosulfat verwandelt. Die wässerige Lösung zeigt folgende Reactionen: Mit einem Ueberschusse von verdünnter Salpetersäure, Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure versetzt lässt sie auf Zusatz von wenig Weingeist Sulfatopurpureonitrat u. s. w. ausfallen. Festes Jodkalium fällt sofort orangerothes Sulfatojodid; Wasserstoffplatinchlorid, Wasserstoffgoldchlorid und Natriumquecksilberchlorid bewirken Fällungen erst nach einigem Stehen; mit Natriumdithionat werden nach 24 Stunden centimeterlange, dichroitische Tafeln, durch Natriumdichromat tiefrothe Tafeln abgeschieden, Ammoniumsulfid fällt sogleich schwarzes Kobaltsulfid; Natriumpyrophosphat, Kobaltidcyankalium, Ammoniumoxalat und Jodkaliumlösung, welche Roseosulfat sofort niederschlagen, üben keine fällende Wirkung. — Normales Sulfatopurpureokobaltsulfat, $(SO_4)_2.(Co_2, 10NH_3).SO_4, H_2O$, wird aus der wässerigen Lösung des sauren Sulfats durch allmählichen Zusatz des doppelten Volumens Weingeist als voluminöser, violettrother, krystallinischer Niederschlag gefällt. Das Salz ist dichroitisch wie das saure, löst sich leicht mit tief violettrother Farbe in Wasser und zeigt dieselben Reactionen wie das saure Sulfat. Wird die fast gesättigte Lösung über Vitriolöl verdunstet, so scheiden sich die dunkelrothen Prismen des Roseosulfates ab. — Sulfatopurpureokobaltnitrat, $(SO_4)_2.(Co_2, 10NH_3).2NO_3$, wird aus der gesättigten Lösung des sauren Sulfates durch festes Ammoniumnitrat in der Form von Krystallwarzen gefällt, welche dem Nitratopurpureokobaltnitrat ähneln. Die kalt gesättigte Lösung giebt mit Chlorbaryum beim Stehen in der Kälte nur eine schwache Trübung und erst beim Kochen einen reichlichen Niederschlag, — Sulfatopurpureokobaltbromid, $(SO_4)_2.(Co_2.10NH_3).Br_2$, erscheint in kleinen, dünnen Nadeln oder in schönen, rectangulären, dichroitischen Tafeln. — Sulfatopurpureokobaltplatinchlorid, $(SO_4)_2.(Co_2.10NH_3).PtCl_6, 2H_2O$, prächtig orangerothe, goldglänzende, oft mehrere Centimeter lange, farrenkrautähnliche oder grob gezähnte Aggregate, bisweilen auch verzerrte, rhombische Tafeln. — Das Sulfatopurpureokobaltsulfat ist das erste Purpureosalz

einer zweibasischen Säure. Seiner Zweiwertigkeit wegen muss die zum Radical des Purpureosalzes gehörende elektronegative Atomgruppe nicht nur mit dem Kobalt allein, wie im Chloropurpureochloride, sondern auch mit fünfwertigem Stickstoff verbunden sein, wie Blomstrand (*Chemie d. Jetztzeit* S. 407) für Cleve's Sulfatohydroxyloplatindiammoniumbromid entwickelt hat. Dass dem Salze die Constitutionsformel

$$Co_2 \left\{ \begin{array}{l} O \\ H_3N . H_3N . O \left\{ SO_2 \right. \\ H_3N . H_3N . H_3N . O \\ H_3N . H_3N . H_3N . O \\ H_3N . H_3N . O \\ O \end{array} \right. \begin{array}{l} \\ \\ \left. \right\} SO_2 \\ \\ \left. \right\} SO_2 \end{array}$$

zukomme, ergiebt sich daraus, dass es mit Wasserstoffplatinchlorid das Doppelsalz $(SO_4)_2 . (Co_2, 10NH_3) . PtCl_6$ bildet, welches auch aus dem neutralen Sulfate durch Natriumplatinchlorid erhalten wird. Dass die Basis zweisäurig und nicht viersäurig sei, geht auch daraus hervor, dass das saure Sulfat mit Ammoniumnitrat das krystallische Nitrat $(SO_4)_2 . (Co_2 . 10NH_3) . 2NO_3$ liefert, dessen Lösung durch Chlorbaryum in der Kälte nicht gefällt wird; sonach müssen $2(SO_4)$ dem Radicale angehören. Weil nun auch das Salz beim Kochen mit halbverdünnter Salzsäure fast jede Spur Kobalt als Chloropurpureochlorid abscheidet und beim Kochen mit verdünntem Ammoniak in basisches Roseosalz übergeht, so wird auch die nahe Beziehung zu den Purpureo- und Roseoverbindungen augenscheinlich. Schertel.

Beitrag zur Geschichte des Schwefels und des Quecksilbers von Berthelot (*Compt. rend.* 100, 1326—1328). In den zur Trocknung des Schiesspulvers dienenden, auf 60—65° erhaltenen Oefen der Pulverfabriken beobachtet man einen eigenthümlichen, an schweflige Säure erinnernden Geruch. Derselbe rührt, wie Verfasser findet, von verflüchtigtem Schwefel her; bringt man nämlich Glasplatten in einen solchen Ofen, so überziehen sie sich mit einem Sublimat, welches bei der Analyse 98.84 S, 0.90 Kaliumnitrat und 1.26 pCt. Kohle und nicht bestimmte Substanz ergab. — Das grosse Diffusionsvermögen des Quecksilberdampfes bei gewöhnlicher Temperatur wird durch folgende Beobachtung des Verfassers illustrirt: Auf dem Glasstöpsel einer Jod enthaltenden Flasche, welche sich in einem nur von Zeit zu Zeit geöffneten Glasschrank befand, zeigte sich nach einigen Jahren ein Kranz von Jodquecksilber; dabei stand die Flasche 2 m vom Boden und 2.5 m von einer in demselben Raum befindlichen Quecksilberwanne entfernt. Gabriel.

Ueber die Gegenwart der schwefligen Säure in der Atmosphäre der Städte von G. Witz (*Compt. rend.* 100, 1385—1388). Die schweflige Säure in der Atmosphäre der Städte verdankt der Verbrennung von Steinkohlen ihre Entstehung und vermindert den Ozon-

gehalt der Luft; mit Mennige rothgefärbte Placate werden, wie Verfasser beobachtete, in solcher Atmosphäre langsam entfärbt, indem sich Bleisulfat und -sulfit bilden. Gabriel.

Der Arsenik der Kirchhofserde vom toxicologischen Standpunkt von Schlagdenhauffen und Garnier (*Compt. rend.* 100, 1388—1389). Arsenik findet sich in verschiedenen Böden der Vogesen, am reichlichsten im rothen Sandboden, und zwar als Eisenarsenit; letzteres löst sich in siedendem, aber gar nicht in kaltem Wasser, wird also durch Regenwasser nicht tiefer in den Boden (also auch nicht zum inhumirten Leichnam) geführt. Aus Lösungen von arseniger Säure, Alkaliarsenit und -arseniat wird das Arsen durch Berührung mit kalk- und eisenhaltigem Thonboden nach und nach in unlösliche Verbindungen übergeführt, so dass sich in einer Tiefe von 0.6—0.9 m unterhalb der benetzten Stellen selbst nach 14 monatlicher Infiltration von Regenwasser keine Spur Arsen nachweisen liess. Gabriel.

Vorlesungsexperimente zur Spectralanalyse von E. Cleminshaw (*Philos. Mag.* [5] 19, 365). Die Versuche des Verfassers waren hauptsächlich darauf gerichtet, die Erscheinungen mit Kalklicht statt mit elektrischem Lichte zur Anschauung zu bringen. Sie erstrecken sich auf die Darstellung des Spectrums der Alkalien und alkalischen Erden, eines continuirlichen Spectrums mit glänzenden Bändern — auf dem drehbaren Kalkcylinder werden die Chloride der Alkalien und alkalischen Erden aufgeschmolzen — und auf die Umkehrung der Spectra. Schertel.

Neuer Apparat zur continuirlichen Gasentwickelung von Gaston Tissandier (*Bull. soc. chim.* 48, 233—236). Der durch Zeichnung veranschaulichte Apparat besteht aus einem dreifach tubulirten, oben mit einer undurchdringlichen Membran versehenen Cylinder, der je nach der Gasart, die man erzeugen will, mit Zink, Schwefeleisen oder Marmor beschickt wird. Aus einem mit Hahn versehenen Reservoir tritt die Säure in den Cylinder durch ein die unterste Oeffnung desselben durchsetzendes Rohr, während das gebildete Gas durch die oberste Tubulatur entweicht. Hat die Flüssigkeit die Hälfte des Cylinders erreicht, so fliesst sie durch die mit dem mittleren Tubus verbundene h-Röhre ab. Dieser Apparat gestattet wegen des constanten Zuflusses neuer Säure und der beständigen Entfernung der erzeugten Salzlösungen eine schnelle Gasentwickelung und lässt sich leicht ausser Thätigkeit setzen, indem man die Säure durch Wasser verdrängt. Ruhemann.

Organische Chemie.

Ueber das Verhalten des Carbylamins zu Methyljodid von N. Ljubawin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 [1], 193 bis 202. Ein Carbylammoniumjodid ist zuerst von Gautier (*Ann. chim. phys.* [4] 17, 148) dargestellt, aber nicht näher untersucht worden. Lässt man eine grosse Menge von Methyljodid bis zu 11 Theilen mit 1 Theil Methylcarbylamin bei Zimmertemperatur stehen, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich erst gelb, dann braunroth und es beginnt ein Ausscheiden einer festen, dunkelbraunen Substanz. Dies Dunkelwerden wird nicht durch ausgeschiedenes Jod bedingt, da schweflige Säure kein Entfärben der Flüssigkeit hervorruft. Zur Beschleunigung der Reaction filtrirte Ljubawin die ausgeschiedene Masse ab und erwärmte das Filtrat mehrere Stunden hindurch im Rohre auf dem Wasserbade. Doch auch hier blieb das meiste flüssig und es schied sich nur wenig des festen Productes aus. Versuche, dieses Product als homogene, zur Analyse taugliche Masse zu erhalten, führten zu keinem Resultate, in Folge dessen auch nur eine Jodbestimmung ausgeführt wurde, aus der geschlossen werden muss, dass das entstandene feste Product jedenfalls kein Methylcarbylammoniumjodid ist, sondern wohl als ein Gemisch dieser Verbindung mit polymeren Carbylaminen oder als eine Verbindung der letzteren mit dem Methyljodide angesehen werden kann. Alle Versuche zur Feststellung der Natur des erhaltenen festen Productes blieben erfolglos. Dasselbe bildet dunkelbraune Stücke, die sich leicht zu Pulver zerreiben, ist sehr hygroskopisch, in Wasser vollkommen löslich und verwandelt sich beim Liegen an der Luft in eine klebrige, halbflüssige, schwarze Masse. Säuren gegenüber ist das fragliche Product im Gegensatz zu den Carbylaminen ziemlich beständig; von den Alkalien wird es dagegen leicht zersetzt, indem schon bei schwachem Erwärmen flüchtige Basen entweichen. Unter den letzteren wurde beim Einwirken von Aetzbaryt hauptsächlich Monomethylamin und etwas Dimethylamin nachgewiesen. Die Bildung von Monomethylamin konnte auch beim Einwirken von Silberoxyd constatirt werden. Eine wässrige Lösung des Jodids (d. h. des aus Jodmethyl und Methylcarbylamin erhaltenen festen Products) gab mit Silbernitratlösung einen Niederschlag von Jodsilber, aber ohne gleichzeitiges Entfärben der Flüssigkeit, woraus also folgt, dass hierbei die organische Substanz nicht niedergeschlagen wird. Eine Sublimatlösung gab dagegen einen braunen Niederschlag, indem die Flüssigkeit selbst sich zu entfärben begann. Um ein Chloroplatinat zu erhalten, sollte das Jod durch Chlor ersetzt werden und das Jodid wurde daher mit Silberchlorid und Wasser erwärmt. Hierbei trat jedoch eine tiefergehende Zersetzung ein und

unter den flüchtigen Zersetzungsproducten trat wieder das Monomethylamin auf, während in der zurückbleibenden braunen Masse Oxalsäure und geringe Mengen von Ameisensäure nachgewiesen wurden. Eine Verbindung von Aethyljodid mit Aethylcarbylamin kann gleichfalls, wenn auch bedeutend schwieriger, hervorgerufen werden. Dieselbe erfolgt erst nach mehrstündigem Erwärmen dieser beiden Körper bis zu 100°, indem sich hierbei eine halbflüssige, theerähnliche Substanz ausscheidet. Jawein.

Ueber die auswählende Gährung von Em. Bourquelot (*Compt. rend.* 100, 1404—1406). Die von Dubrunfaut herrührende Bezeichnung »auswählende« (elective) alkoholische Gährung lässt vermuthen, dass in einem Gemisch gährungsfähiger Zuckerarten zunächst nur eine vergährt. Verfasser findet aber bei der Untersuchung von Maltose-Lävulose- und von Glucose-Lävulose-Mischung (in 2procentiger Lösung), dass beide Zucker gleichzeitig zerfallen: allerdings vergährt Lävulose stärker als Maltose resp. schwächer als Glucose. Durch Temperatur, Verdünnung und durch Menge des entstandenen Alkohols kann sich jedoch das Verhältniss ändern, und zwar in dem Maasse, dass der ursprünglich stärker vergährende Zucker schliesslich schwächer vergährt. Gabriel.

Versuche über die Fette von Ch. Dubois und L. Padé (*Bull. soc. chim.* 48, 207—212). Vorliegende Arbeit giebt die physikalischen Eigenschaften einiger animalischer und vegetabilischer Fette und der aus ihnen gewonnenen Fettsäuren. Ruhemann.

Ueber die Bildung von Alkaloïden bei Krankheiten von A. Villiers (*Bull. soc. chim.* 48, 466—469). Verfasser hat nach Stas' Methode aus den Organen zweier an Lungenentzündung gestorbener Kinder ein flüssiges, flüchtiges, stechend riechendes Alkaloïd abgeschieden, das sich von der aus Leichen von Cholerakranken isolirten Base (*diese Berichte* XVIII, Ref., 77) in seinem Verhalten gegen Reagentien, durch seine schwach basischen Eigenschaften und seine physiologische Wirkung unterscheidet. Es fand sich in der Lunge, in der Leber, deren fettige Degeneration es hervorruft, und in den Nieren. Mit diesem Alkaloïd ist wahrscheinlich eine Base identisch, welche Verfasser aus der Leiche eines an Diphteritis gestorbenen Kindes isolirte. Ruhemann.

Physiologische Chemie.

Einfluss der Galle, der Gallensäure und deren Salze auf die Verdauung von Stärke und Eiweiss von R. H. Chittenden und Ges. W. Cummins (*Americ. Chem. Journ.* 7, 36–52). Die Wirkung einer 2procentigen neutralisirten Speichellösung auf 1 pCt. Stärkelösung bei Gegenwart verschiedener Mengen Gallensäuren wurde quantitativ bestimmt, indem die nach 30 Minuten bei 40° C. gebildeten Zuckermengen ermittelt wurden. Krystallisirte Ochsengalle vermag die stärkelösende Kraft des Speichels erst zu vermindern, wenn der Zusatz 0.35 pCt. beträgt; 0.3 pCt. taurocholsaures Natron heben dieselbe fast ganz auf, während 0.5 pCt. glycocholsaures Natron noch wirkungslos sind, 0.2 pCt. die Zuckerbildung sogar befördern, wenn die Speichellösung vorher nicht neutralisirt war. Die mit den freien Gallensäuren erhaltenen Resultate stimmen mit den von Maly und Emich (*diese Berichte* XVI, 974a) gewonnenen überein; 0.10 pCt. Taurocholsäure liessen nur noch 2.63 pCt. der gelösten Stärke, 0.2 pCt. Glycocholsäure nur 2.44 pCt. derselben in Zucker umwandeln, statt 25.56 pCt. Ein Zusatz von 2 pCt. frischer Ochsengalle mit 7.46 pCt. festen Bestandtheilen unterstützt die Wirkung des Speichels, ein solcher von 20 pCt. vermochte dieselbe noch nicht herabzudrücken. Die Galle verschiedener Tiere besitzt verschiedenes, bisweilen nicht unbeträchtliches diastatisches Vermögen. — Die lösende Wirkung von Pepsin auf Blutfibrin — die Substanzen wurden 2 Stunden lang bei 40° C. in Berührung gelassen — wurde durch 1 pCt. frischer Ochsengalle mit 10.02 pCt. festen Bestandtheilen bereits vermindert (88.83 pCt. Fibrin gelöst statt 90.21 pCt.), durch 20 pCt. fast gänzlich aufgehoben; derselbe vermindernde Einfluss wird bereits hervorgerufen durch 0.01 pCt. Taurocholsäure (81.81 pCt. Fibrin gelöst statt 85.01 pCt.), aber 0.5 pCt. vermögen die lösende Kraft noch nicht zu vernichten (35.25 pCt. Fibrin gelöst). — Die Lösung von Blutfibrin durch Trypsin wird durch die Gegenwart von 0.2—0.5 pCt. Natriumcarbonat begünstigt, durch grössere Mengen beeinträchtigt. Geringe Mengen freier Säure, z. B. 0.1 pC. Salicylsäure, verhindern die Lösung von Eiweiss durch Trypsin völlig; in gleicher Weise wirkt eine hinlängliche Menge von Proteïnstoffen, welche mit Salzsäure eben gesättigt sind, ohne dass freie Säure vorhanden ist. Neutraler Pankreassaft wird in seiner Fibrin lösenden Wirkung durch den Zusatz von Ochsengalle nicht gestört, alkalischer nur in geringem Maasse (63.97 pCt. statt 69.44 pCt. Fibrin gelöst). Reines taurocholsaures und glycocholsaures Natron wirken ähnlich wie die Galle selbst. Wenig Glycocholsäure — 0.03 pCt. — befördert die Lösung des Fibrins durch Trypsin (80.07 pCt. Fibrin gelöst statt 74.84 pCt.). Taurocholsäure vermindert

dieselbe. — Als Pankreassaft, in welchem die Proteïnstoffe theilweise mit Salicylsäure gesättigt waren, so dass 0,1 pCt. gebundener Säure vorhanden war, in Gegenwart frischer Galle auf Fibrin wirkte, zeigte sich mit 10 pCt. Galle eine verstärkte lösende Wirkung (59.09 pCt. Fibrin in Lösung gegangen statt 51.78 pCt.). Schertel.

Physiologische Wirkung von β-Collidinhexahydrin oder Isocicutin von Bochefontaine und Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 100, 806—808). Das Hexahydrür, $C_8H_{17}N$, welches Oechsner de Coninck (*l. c.* Juni 1884) aus dem aus Cinchonin gewonnenen β-Collidin darstellte, tödtete in der Dose von 0.05 g ein Meerschwein von 480 g. Gleich dem Cicutin lähmt es nicht nur die Nervenendigungen in den Muskeln (wie das Curare), sondere auch andere nervöse Apparate, daher sind alle lähmenden Dosen auch tödlich. Herter.

Ueber die Wirkung des Phenylhydrasins auf den Organismus von Georg Hoppe-Seyler (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 34—39). Das Phenylhydrazin wirkt giftig, ähnlich wie das Hydroxylamin (Raimondi und Bertoni, *Gazz. chim. ital.* 1882, 199). Das nach E. Fischer (*diese Berichte* XVII, 573) dargestellte chlorwasserstoffsaure Salz tödtet ein mittelgrosses Kaninchen subcutan in Dosen von 0.05 g, vom Magen aus in solchen von 0,5 g. Es bewirkt Blutzersetzung mit Hämaturie. Die Wirkung auf das Blut tritt nur bei Anwesenheit von Sauerstoff auf und zeigt sich in der Bildung eines bisher nicht bekannten rothbraunen Farbstoffes mit scharfem Absorptionsstreif in der Nähe von D, welcher sehr unbeständig ist. Die alkoholische Lösung desselben hinterlässt beim Verdunsten einen dunkelgrünen Körper. Das freie Phenylhydrazin bildet aus Hämoglobin bei Abschluss des Sauerstoffs Hämochromogen. Herter.

Zur Kenntniss der Eiweissstoffe. II. Die Skatolcarbonsäure nach gemeinschaftlich mit H. Salkowski in Münster i./W. angestellten Versuchen von E. Salkowski (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 8—22). Verfasser ergänzt frühere Mittheilungen (*diese Berichte* XIII, 191, 2217). Der bei der Destillation der Fäulnissproducte erhaltene Rückstand (vergl. *diese Berichte* XVIII, 79) wurde bei durch Natriumcarbonat alkalisch erhaltener Reaction im Wasserbad eingeengt und mit ca. 3 Volumen Alkohol 95 pCt. vermischt; nach 24stündigem Stehen wurde von dem unlöslichen Rückstand abfiltrirt, mit Alkohol nachgewaschen. Aus der erhaltenen Lösung wurde der grösste Theil des Alkohols verdampft, der Rückstand in warmem Wasser aufgenommen, die mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lösung (in welcher sich Hemialbumose abschied) mit Aether ausgeschüttelt. Das von letzterem aufgenommene, beim Eindampfen zurückbleibende,

sauer reagirende Oel wurde mit Natronlauge alkalisirt, mit Baryumchlorid ausgefällt, die von dem erhaltenen Niederschlag abfiltrirte Lösung eingedampft und nach Ansäuern mittelst Salzsäure mit reinem Aether ausgeschüttelt und aus dem ausgeschüttelten Säuregemisch durch einen überhitzten Dampfstrom die flüchtigen Säuren entfernt. Der Rückstand, aus welchem zunächst sich abscheidende harzige Massen durch Filtration beseitigt wurden, setzte in der Kälte Skatolcarbonsäure ab, weitere Antheile wurden durch Ausschütteln der Mutterlauge mit Aether erhalten (vermischt mit Oxysäuren und Bernsteinsäure). Beim Abdampfen der unreinen Lösungen tritt Purpur- oder Violettfärbung ein, eine von Brieger (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 8, 146) an sauren Aetherauszügen von Fäulnissgemischen beobachtete Erscheinung. Die Reinigung der Skatolcarbonsäure, welche geruchlos ist, geschieht durch Aufnehmen in Aether und Umkrystallisiren aus Wasser und aus Benzol. Die Skatolcarbonsäure ist einbasisch, sie schmilzt bei 164°, bei weiterem Erhitzen wird sie in Kohlensäure und reines Skatol gespalten. Die Alkalisalze sind leicht löslich, neutrale Lösungen (1 pro Mille) geben mit Bleiacetat allmählich einen krystallinischen Niederschlag.

Die Skatolcarbonsäure ist nach Verfasser ein constantes Product der Eiweissfäulniss; am reichlichsten und reinsten ist sie aus Fibrin erhältlich. Nach 26tägiger Dauer der Fäulniss erhielt Verfasser 3.19 pro Mille des angewendeten (3.25 pro Mille des in Lösung gegangenen) trockenen Fibrins als Skatolcarbonsäure (entsprechend 2.39 pro Mille Skatol). Während die freie Säure sich allmählich zersetzt, halten sich neutrale Natriumsalzlösungen sehr gut, auch bei 27tägiger Digestion in mit Natriumcarbonat versetzten Fäulnissgemischen. Es ist daher zweifelhaft, ob das bei der Fäulniss entstehende Skatol sich aus Skatolcarbonsäure bildet; ob diese Säure durch Trypsinwirkung entsteht, wurde vom Verfasser nicht sicher entschieden.

Herter.

Ueber das Verhalten der Skatolcarbonsäure im Organismus von E. Salkowski (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 23—33). Wenn auch ein Theil der in den Körper eingeführten Skatolcarbonsäure verschwindet, so lassen sich doch noch sehr kleine Quantitäten im Urin wiederfinden. Die Säure scheint ein normaler Bestandtheil des menschlichen Urins zu sein (vergl. Baumann, *diese Berichte* XIII, 284). Zur Aufsuchung derselben werden einige Liter Urin eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Auszug verdunstet, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether extrahirt. Die Aetherlösung wird mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt, der Rückstand der letzteren zweimal mit absolutem Alkohol ausgezogen, der filtrirte Auszug mit dem gleichen Volum Aether versetzt, die Flüssigkeit vom Niederschlag

abgegossen und verdunstet. Der Rückstand wird mit Salzsäure übergossen und mit Aether extrahirt, der Aetherauszug verdunstet, mit heissem Wasser extrahirt, nach dem Abkühlen filtrirt, nochmals verdunstet und wieder mit Wasser aufgenommen. So wird eine wässerige Lösung erhalten, welche die folgenden charakteristischen Reactionen giebt:

a) Versetzt man eine Lösung der Säure oder ihrer Alkalisalze (1—1.10 pro Mille) mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure (spec. Gew. 1.2), dann mit wenigen Tropfen Kaliumnitritlösung (2 pCt.), so färbt sich die Lösung ziemlich schnell kirschroth und trübt sich unter Abscheidung eines rothen Farbstoffes, der sich durch Essigäther ausschütteln lässt (Absorptionsstreif in Grün). Natronlauge entfärbt den Essigäther, während sie selbst eine gelbe Farbe annimmt; nach Ansäuern mit Salzsäure nimmt der Essigäther wieder die rothe Farbe an. Der rothe Farbstoff löst sich nicht in Aether, Benzol, Chloroform, wohl aber in Alkohol; die alkohölische Lösung wird durch Natronlauge und Zinkstaub entfärbt, wie eine solche von salpetersaurem Nitrosoindol, sie nimmt aber nicht wie letztere eine blaue Färbung an der Luft an. b) Wird die Lösung mit dem gleichen Volum Salzsäure (spec. Gew. 1.2) und vorsichtig mit einigen Tropfen schwacher Chlorkalklösung versetzt, so bildet sich ein purpurrother Farbstoff, der in Essigäther schwieriger löslich ist. c) Wird die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure, dann mit 2—3 Tropfen einer Eisenchloridlösung (2 ccm Liquor ferri sesquichlor. Ph. G. auf 100 ccm Wasser) versetzt und dann erhitzt, so tritt noch vor dem Sieden intensiv violette Färbung ein, selbst wenn nur $^1/_{100}$ pro Mille zugegen ist.

Nach Einführung von 0.111 g Skatol in den Magen eines Kaninchens zeigte der Urin die Reactionen a und b — eine der letzteren ähnliche wurde bereits von Brieger beobachtet (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 4, 414) — die Reaction c war undeutlich. Doch ging beim Schütteln der Aetherlösung mit Natriumcarbonatlösung die diese Reactionen bedingende Substanz nur spurenweise in letztere über.

Herter.

Ueber die Assimilation des Eisens von G. Bunge (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 49—59). Verfasser fand, dass alles Eisen des Eidotters sich in einer in Alkohol und Aether unlöslichen organischen Verbindung befindet, aus welcher es auch durch salzsäurehaltigen Alkohol selbst in der Wärme nicht extrahirt werden kann. Zur Darstellung dieser Verbindung werden die Dotter durch Rollen über Fliesspapier von dem anhaftenden Eiweiss befreit, mit Aether extrahirt, der Rückstand in Salzsäure (1 pro Mille) gelöst, die Lösung

mit künstlichem Magensaft (mit 2.5 pro Mille Salzsäure) versetzt. Das Gemisch scheidet bei Körpertemperatur einen schwach gelblichen Niederschlag ab, der fast sämmtliches Eisen enthält[1]). Der Niederschlag wird mit Salzsäure (1 pro Mille) und mit Wasser gewaschen, wiederholt mit Alkohol ausgekocht, mit Aether extrahirt, in wässerigem Ammoniak gelöst und mit Alkohol gefällt. Der so erhaltene Niederschlag wird mit Alkohol ausgewaschen, darauf in Alkohol suspendirt und bis zu stark saurer Reaction mit Salzsäure versetzt, darauf nochmals mit heissem Alkohol ausgewaschen, nochmals mit Aether digerirt und auf dem Filter ausgewaschen. So erhält man eine gut pulverisirbare Masse, welche erst im Vacuum über Schwefelsäure, dann im Luftbade bei 110° getrocknet wird. Der Körper, welchen Verfasser als »Haematogen« bezeichnet, zeigt im Mittel folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	42.11 pCt.	Schwefel	0.55 pCt.
Wasserstoff	6.08 »	Phosphor	5.19 »
Stickstoff	14.73 »	Eisen[2])	0.29 »

Er gehört also zu den Nucleïnen, unter denen bisher nur dem Nucleïn der Milch ein Eisengehalt zugeschrieben wurde (Lübavin, *diese Berichte* X, 2238); Verfasser fand auch in der Milch keine Eisensalze, sondern nur eine dem Hämatogen ähnliche organische Eisenverbindung, aus welcher das Hämoglobin des Blutes bei saugenden Thieren sich bilden muss. Auch unsere wichtigsten pflanzlichen Nahrungsmittel, die Leguminosen und Cerealien enthalten nach Verfasser höchstens Spuren von anorganischen Eisenverbindungen.

Hetter.

Analyse der anorganischen Bestandtheile des Muskels von G. Bunge (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 60—62). Bunge hat nach genauen Methoden (beschrieben in *Zeitschr. f. Biol.* **10**, 295, 6874, 12, 214, 1876, *Ann. d. Chem.* **172**, 16, 1874) eine Analyse von einem Rindsmuskel ausgeführt, der sorgfältig von Fett, Sehnen etc. frei präparirt war; die Analyse von fettreichem Rindfleisch war zum Theil bereits früher veröffentlicht.

[1]) Dieser Niederschlag löst sich leicht in verdünnter Lösung von Natriumcarbonat; nach der Behandlung mit Alkohol löst er sich nur noch in freien Alkalien, von denen die fixen allmählich zersetzend wirken.

[2]) Das Eisen ist in dem Hämatogen im Oxydzustande enthalten, denn die ammoniakalische Lösung, mit Ferricyankalium versetzt und mit Salzsäure übersättigt, giebt einen weissen Niederschlag. Ausser Eisen enthält der Körper ferner Spuren von Calcium, Magnesium und Chlor.

	Fettfreies Rindfleisch	Fettreiches Rindfleisch
Kali	4.654 pro Mille	4.160 pro Mille
Natron	0.770 » »	0.811 » »
Kalk	0.086 » »	0.072 » »
Magnesia	0.412 » »	0.381 » »
Eisenoxyd	0.057 » »	— » »
Phosphorsäureanhydrid	4.674 » »	4.580 » »
Chlor	0.672 » »	0.709 » »
Schwefelsäureanhydrid	— » »	0.010 » »
Schwefel	— » »	2.211 » »

Die präformirte Schwefelsäure wurde im Wasserextract ohne Einäscherung bestimmt. Der in organischer Bindung enthaltene Schwefel der Fleischnahrung erscheint grösstentheils als Schwefelsäure im Harn (in Bunge's Versuch, *Zeitschr. f. Biol.* 9, 121, 1873, zu 85 pCt.), obige Menge (2.211 pro Mille), in Schwefelsäure verwandelt, reicht zur Bindung sämmtlicher Basen des Fleisches aus.

Hertor.

Die Bestimmung des Traubenzuckers im Harne mittelst des Soleil-Ventzke'schen Polarimeters und die linksdrehenden Substanzen von Worm Müller (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 35, 76 bis 108). Nach dem Vorgang von Wilhelm Wicke und Listing (*Zeitschr. f. rat. Med.* 6, 316, 1885), Tscherinoff (*Sitzber. d. math.-naturw. Kl. d. K. K. Akad. d. Wiss. Wien,* 51, II, 102, 1865), Pillitz (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 10, 463, 1871), Neubauer (*Analyse des Harns*, 7. Aufl., S. 213, 1876) etc. machte Verfasser vergleichende Bestimmungen des Traubenzuckers im diabetischen Urin. Für normalen, mit Traubenzucker versetzten Urin wichen die polarimetrischen Bestimmungen von den titrimetrischen meist nur um ± 0.1, selten um ± 0.2 pCt. ab (nach Abzug von 0.20 bis 0.29 pCt. unvergährbarer, reducirender Substanz, vergl. *diese Berichte* XVII, 335). Dagegen wurde für 212 diabetische Urine, deren Zuckergehalt 0.5 bis 8.0 pCt. betrug, polarimetrisch[1]) im Mittel 0.35 pCt. weniger Zucker erhalten als titrimetrisch (ohne den erwähnten Abzug). In 15 Fällen fiel die polarimetrische Bestimmung um 0.1 bis 0.4 pCt. höher aus; ein solches Verhalten könnte durch die Gegenwart von Substanzen mit relativ starkem, rechtsseitigen Rotations- und schwachem oder fehlendem Reductionsvermögen erklärt werden (Czapek, *Allg. Wien. med. Zeit.* 21, 288, 1876). In 180 Fällen zeigte dagegen die Reduction mehr Zucker an als die Rotation, in 13 Fällen 1.0 bis 2.4 pCt., in 15 Fällen 0.7 bis 0.9 pCt. mehr; diese starken Abwei-

[1]) Klärung durch Bleiacet wurde nur ausnahmsweise angewandt, da hierbei nach Verfasser 0.1 bis 0.2 pCt. Traubenzucker verloren gehen kann.

chungen fanden sich fast nur bei schwerem Diabetes, übrigens nicht in allen Stadien desselben. Sie erklären sich durch die Gegenwart von Külz's linksdrehender Säure (Oxybuttersäure, *diese Berichte* XVII, 534), ausserdem nach Jac. G. Otto (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 38, 610), vielleicht auch durch die Anwesenheit von Glykuronsäureverbindungen. Verfasser bespricht ferner das Vorkommen von linksdrehendem, diabetischem Urin.

Die optische Bestimmung des Traubenzuckers in Urin mit weniger als 0.3 bis 0.4 pCt. ist nach Verfasser sehr unsicher, auch wenn sie nach Hoppe-Seyler (*Handbuch*, 3. Aufl., S. 283, 1870) durch Behandlung mit Hefe controlirt wird. Herter.

Wirkung des Cocains auf die Wirbellosen von Richard (*Compt. rend.* 100, 1409—1411). Gabriel.

Beitrag zum Studium der Antiseptica. Wirkung der Antiseptica auf die höheren Organismen. Quecksilberjodid und -chlorid von A. Mairet, Pilatte und Combemal (*Compt. rend.* 100, 1411—1414). Verfasser haben Quecksilberjodid- resp. -chloridlösungen Hunden injicirt und die tödtliche Dosis des ersteren zu 0.0021, des letzteren zu 0.003 g pro 1 kg Körpergewicht gefunden. Sie beschreiben ausführlich die Vergiftungserscheinungen. Gabriel.

Analytische Chemie.

Ueber ein Schema zur qualitativen Trennung der Basen ohne Hülfe von Schwefelwasserstoff von George S. Eyster (*Americ. Chem. Journ.* 7, 21). Zur Trennung der mit Salzsäure und Schwefelsäure nicht fällbaren Metalle benutzt der Verfasser allerdings nicht das verschiedene Verhalten derselben gegen Schwefelwasserstoff in saurer Lösung, wohl aber fällt er mit Schwefelammonium und Ammoniak und trennt die präcipitirten Schwefelmetalle mit Salzsäure, so dass das Schema auf wesentlich conservativer Grundlage ruht. Schertel.

Werthbestimmung des essigsauren Kalkes von A. A. Blair (*Americ. Chem. Journ.* 7, 26—31). Verfasser fällt die Lösung des rohen essigsauren Kalkes mit einer abgewogenen Menge Natriumcarbonat und titrirt den Ueberschuss des letzteren in einem aliquoten Theil des Filtrates mit Normalsäure und Phenolphtaleïn. Da die

braune Farbe der Lösung des essigsauren Kalkes die Endreaction beeinträchtigt, so filtrirt er vor der Fällung mit Natriumcarbonat durch Thierkohle. Schertel.

Weinanalysen von R. Meyer (*J.-B. der naturforsch. Ges. Graubündens* Jahrg. XXVIII, 83—91). Es werden die Analysen einer Anzahl von Roth- und Weissweinen mitgetheilt. Wtn.

Neues Verfahren zur Ausmittelung des Strychnins, sowie einiger anderer Alkaloïde in Vergiftungsfällen von Th. Chandelon (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 40—48). Die zu untersuchenden Eingeweide werden fein zerhackt und mit dem gleichen Gewicht Gyps (in einem trockenen Luftstrom bei 130° entwässert) vermengt, diese Mischung im Mörser verrieben, auf dem Wasserbad oder im Trockenschrank bei ca. 70° getrocknet, pulverisirt, mit Weinsäure (1 Theil auf 100 Theile der Eingeweide) haltigem 90 pCt. Alkohol ausgekocht, der Rückstand des Alkoholextracts mit wenig siedendem Wasser aufgenommen, der Wasserauszug auf 20—25 ccm eingeengt, mit Natronlauge alkalisirt, mit Gyps gemischt, pulverisirt, im Exsiccator getrocknet und mit Chloroform ausgezogen. Das Chloroformextract wird auf 10 bis 15 ccm eingedampft und mit dem gleichen Volum einer gesättigten Lösung von Oxalsäure in Aether versetzt. Der mehr oder weniger schnell, sicher binnen 24 Stunden sich absetzende Niederschlag besteht aus dem oxalsauren Salz von Strychnin resp. von Brucin, Narcein, Codein, Nicotin, Coniin, Aconitin, Hyoscyamin, Veratrin, Papaverin, Thebain (die ersteren werden vollständig niedergeschlagen, von den beiden letzten bleiben Spuren in Lösung. Das Oxalat des Strychnins wird auf einem Filter gesammelt, mit gleichen Theilen Aether und Chloroform gewaschen, in wenig Wasser gelöst und durch Ammoniak niedergeschlagen; bei quantitativen Bestimmungen wird zu dem Gewicht des niedergeschlagenen Strychnins die in Lösung gebliebene Menge (nach den Autoren 1 Theil auf 6667 Theile) hinzu addirt. Handelt es sich um Brucin, Nicotin, Veratrin, Atropin etc., so wird das Oxalat in Alkohol gelöst, die Oxalsäure durch alkoholische Kalilauge ausgefällt, das Kali durch Kohlensäure entfernt und das reine Alkaloid durch Abdampfen der alkoholischen Lösung gewonnen. Beleganalysen im Orig. Herter.

Berichtigungen:

Jahrg. XVIII, No. 2, Ref., S. 28, Z. 13 v. o. lies: »XVI« statt »XVII«.
» » » 4, » » 97, » 5 u. 6 v. u. lies: »entzieht, und dass« statt »entzieht und«.
» » » 5, » » 138, » 11 v. u. lies: »$UO_2(NH_3Cl)_2$« statt »$UO_2(NH_3Cl_2)$«.
» » » 5, » » 142, » 19 v. u. lies: »Slocum« statt »Stocum«.
» » » 5, » » 143, » 18 v. u. lies: »Butonyl« statt »Buteryl«.
» » » 5, » » 145, » 17—19 v. u. muss der Strich zwischen C_6H_{13} und O fortfallen.
» » » 5, » » 155, » 20 v. o. lies: »zweifach-« statt »zweifachem«.
» » » 7, » » 226, » 1 v. o. lies: »Indazolessigsäure

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C\,.\,CH_2\,.\,CO_2H \\ \vdots \\ N\,.\,NH \end{matrix}\right.$$

«
statt »Isindazolessigsäure etc.«.
» » » 7, » » 226, » 10 v. u. ist die Formel in

$$C_6H_3Br\left\{\begin{matrix} C\,.\,CO_2H \\ \vdots \\ N\,.\,NH \end{matrix}\right.$$

umzuändern.
» » » 7, » » 230, » 3 v. o. lies: »isomeren Lactonsäuren« statt »isomere Lactonsäure«.
» » » 7, » » 231, » 6 v. o. lies: »nur« statt »und«.
» » » 7, » » 231, » 17 v. u. lies: »ihrer« statt »seiner«.
» » » 8, » » 271, » 16 v. o. lies: »*o*-Toluylsäure« statt »*β*-Toluylsäure«.
» » » 8, » » 276, » 14 v. u. ist hinter 559) »an« einzuschalten.
» » » 8, » » 279, » 1 v. u. lies: »Para-« statt »Ortho«.
» » » 8, » » 280, » 1 v. o. lies: »Orthopyridincarbonsäure« statt »Parapyridincarbonsäure«.
» » » 8, » » 285, » 6 v. o. lies: »1 Atom« statt »1 pCt.«.

Bericht über Patente

von **Rud. Biedermann.**

G. Hazlehurst in London. Verfahren zur Gewinnung von Kochsalz aus Soole. (Engl. P. 3015 vom 9. Februar 1884.) Der Erfinder will das Kochsalz ausfällen, indem er Chlorcalcium oder ein anderes unschädliches Salz, welches löslicher als Kochsalz ist, der Soole zusetzt. Je heisser und concentrirter die Soole ist, desto feinkörniger fällt das Salz aus, die Mutterlauge wird concentrirt und dann zu neuer Fällung gebraucht.

W. J. Chrystal in London. Fabrikation von Natriumbichromat. (Engl. P. 4028 vom 27. Februar 1884.) Der Lösung von neutralem Natriumchromat wird die entsprechende Menge Säure zugesetzt. Dann wird eingedampft, bis das Natriumsalz der betreffenden Säure auskrystallisirt ist, welches beseitigt wird. Beim Abkühlen krystallisirt dann Natriumbichromat von der Zusammensetzung $2\,Na_2Cr_2O_7 + 5\,H_2O$ aus. Wenn die Bichromatlösung nach Ausscheidung der fremden Natriumsalze noch weiter eingedampft wird, so enthalten die Krystalle weniger Wasser. Durch Verdampfen zur Trockne und Schmelzen wird ein Bichromat von grosser Reinheit erhalten.

C. S. Gorman in Ayr. Fabrikation von Natriumbichromat. (Engl. P. 4198 vom 1. März 1884.) Ein Gemisch von 250 Theilen Chromeisenerz, 100 Theilen Natriumsulfat, 80 Theilen Kochsalz und 250 Theilen Kalkhydrat wird in einem Ofen der Einwirkung von auf 600—900° überhitztem Dampf ausgesetzt. Die sich entwickelnde Salzsäure und schweflige Säure werden in Condensationsapparate geleitet. Die Schmelze wird wie in Gorman's Engl. P. 4195/1884 (vergl. d. Ber. S. 307) behandelt.

C. S. Gorman in Ayr. Fabrikation von Natriumbichromat. (Engl. P. 4929 vom 15 März 1884.) Nach diesem Verfahren wird das neutrale Natriumchromat mit Chlorwasserstoffgas behandelt. Das neutrale Chromat wird in Pyrochromat verwandelt, und das entstandene Kochsalz fällt unlöslich aus, ohne dass die Bichromatlösung eingedampft zu werden brauchte.

Wunibald Braun in Frankfurt a. Main. Verfahren zum Reinigen von Kupfer mittelst Salzsäuregas bezw. der Wasserstoffverbindungen der übrigen Halogene im Schmelzfluss. (D. P. 31276 vom 27. Mai 1884.) Kupfer oder kupferhaltige Legirungen werden während des Schmelzens mit Salzsäuregas behandelt, um das Kupfer vor der Aufnahme von fremden Bestandtheilen zu

schützen und die durch Salzsäure zu beseitigenden Verunreinigungen ganz oder theilweise wegzuschaffen, insbesondere auch, um blasenfreies Kupfer nur auf trockenem Wege zu erhalten.

E. von Puttner in Hohenlohehütte bei Kattowitz. Gewinnung metallischen Magnesiums durch Destillation. (D. P. 31319 vom 13. August 1884.) Das magnesiumhaltige Mineral oder Product wird mit Eisenoxyd und Kohle oder mit Kohle allein innig gemengt und diese Mischung in geschlossenen Gefässen auf Weissglühhitze gebracht, wobei die überdestillirenden Magnesiumdämpfe in Vorlagen von bekannter Form aufgefangen werden.

Gerhard in Wolverhampton und J. Smith in Stoke-upon-Trent. Abscheidung von Magnesium und dessen Legirungen. (Engl. P. 16651 vom 19. December 1884.) Als elektrolytische Flüssigkeit dient Ammonium-Magnesiumsulfat, welches aus 228 Theilen Magnesiumsulfat und 132 Theilen Ammoniumsulfat durch Krystallisation hergestellt und in 35000 Theilen Wasser gelöst ist. Das Bad wird auf 65—100° erwärmt. Für die Abscheidung eines weissen Metalls wird eine Nickel-Anode, für Magnesiumbronze eine Kupfer-Anode benutzt. In letzterem Falle enthält die oben genannte Lösung noch 550 Theile Cyankalium und 550 Theile Ammoniumcarbonat.

John Hargreaves und Thom. Robinson in Widnes. Behandlung von Schwefelantimon zur Darstellung von Antimonchlorid und -Oxychlorid, sowie metallischem Antimon. (Engl. P. 7206 vom 4. Febr. 1885.) Die Schwefelantimon enthaltenden Erze werden in heisser Salzsäure gelöst, die überschüssige Säure wird verdampft oder mit Kalk oder Magnesia neutralisirt. Die concentrirte Antimonchloridlösung wird allmählich in Wasser gegossen. Das gefällte Antimonoxychlorid wird nach Abgiessen der Lösung mit Kalkmilch versetzt und dadurch in Oxyd verwandelt, während die Mischung zum Siedepunkt erhitzt wird. Das Antimonoxyd wird gut ausgewaschen, getrocknet, mit Alkali und Kohle gemischt und zu Metall reducirt.

Ewer & Pick in Berlin. Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe vermittelst Elektrolyse. (D. P. 31852 vom 1. Juli 1884.) Taucht man zwei Platinplatten, welche die zwei Pole eines elektrischen Stromes bilden, in eine Schwefelwasserstoff enthaltende Lösung von Paraamidodimethylanin in verdünnter Schwefelsäure, so bemerkt man an der Kathode alsbald eine lebhafte Wasserstoffentwickelung, während die Flüssigkeit um das positive Polblech (Anode) sich bläut. Die Blaufärbung verschwindet indessen bald wieder und das vorher blanke positive Polblech bedeckt sich mit einem grauen Anfluge. Wischt man vermittelst eines Pinsels oder dergleichen das Blech blank, so tritt sofort wieder Blaufärbung ein, um jedoch bald

wieder zu verschwinden. Sorgt man durch beständiges Bestreichen vermittelst eines Pinsels dafür, dass das Blech blank bleibt, so tritt bald ein Punkt ein, an welchem unter beständiger Wasserstoffentwickelung an der Kathode sämmtlicher Schwefelwasserstoff der Flüssigkeit verschwunden ist, während letztere sich blau zu färben beginnt. Die Flüssigkeit enthält jetzt hauptsächlich Methylenweiss in Lösung. War eine unzureichende Menge Schwefelwasserstoff vorhanden, so hat sich neben Methylenweiss noch die Leukoverbindung des Dimethylanilingrüns, das Tetramethyldiamidodiphenylanilin, gebildet, eine Leukoverbindung des Methylenroths tritt nicht auf. Setzt man die Elektroiyse weiter fort, so färbt sich die Flüssigkeit immer tiefer blau, bis schliesslich eine Zunahme der Blaufärbung nicht mehr eintritt. — An Stelle des Schwefelwasserstoffes lassen sich Rhodanwasserstoff, Wasserstoffpersulfid, Sulfokohlensäure, Schwefelharnstoff, Senföle, überhaupt sämmtliche Schwefelverbindungen anwenden, welche bei der Elektrolyse am positiven Polblech Schwefel abscheiden. In gleicher Weise behandelt, geben sämmtliche Paramidoderivate primärer, secundärer und tertiärer aromatischer Amine violette bis grünblaue Farbstoffe, von welchen die aus Paramidodiphenylamin etc. in Wasser unlöslich sind. Nicht allein die Amidoderivate der aromatischen Amine liefern bei der Elektrolyse unter den angeführten Umständen schwefelhaltige Farbstoffe, sondern auch die Leukoverbindungen der Körper, welche zur Dimethylanilingrüngruppe gehören, sowie das Hydrazodimethylanilin etc. — Der Apparat ist wesentlich ein Bottich, in welchem sich eine verticale Welle dreht. Diese trägt Rührflügel und zwei mit Bürsten besetzte Flügel, welche sich den beiden verplatinirten horizontalen Kupferplatten gegenüberbefinden und die Ablagerungen von diesen abstreifen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerungen im Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren violetter Farbstoffe. (D. P. 31509 vom 24. April 1884.) Die violetten Sulfosäuren, welche durch directe Sulfonirung der benzylirten Violetts des Handels erhalten werden, bieten nicht nur bezüglich ihrer ergiebigen Herstellung mannigfache, hauptsächlich auf der zerstörenden Wirkung der rauchenden Schwefelsäure bei höherer Temperatur beruhende Schwierigkeiten, sondern lassen auch hinsichtlich ihrer färbenden Eigenschaften manches zu wünschen übrig. Nach dem patentirten Verfahren wird das gewöhnliche Methylviolett des Handels reducirt. Aus Pentamethylleukanilin werden die Benzylderivate der entstandenen Leukobase dargestellt, diese werden dann sulfonirt und endlich durch Oxydation in Farbstoffsulfosäuren umgewandelt. Oder die benzylirten Violetts des Handels werden reducirt, ihre Leukobasen in Sulfosäuren übergeführt und diese wieder in Farbstoffsulfosäuren durch Oxydation. Die einzelnen Processe verlaufen durchaus glatt.

Die Sulfonirung der Leukobasen, welche sich gegen die zerstörende Wirkung chemischer Agentien und höherer Temperatur bedeutend unempfindlicher erwiesen haben als die Farbbasen, vollzieht sich schon in der Kälte ohne Nebenreactionen. Es gelingt leicht, in das Pentamethylleukanilin eine oder mehrere Benzylgruppen einzuführen, was die Herstellung von Mono-, Di- u. s. w. Sulfosäuren ermöglicht. Die durch Oxydation der genannten Sulfosäuren erhaltenen blauvioletten Farbstoffe haben werthvolle tinctorielle Eigenschaften.

J. Machenhauer in Reddish bei Manchester. Fabrikation von gelben Farbstoffen. (Engl. P. 5458 vom 26. März 1885.) Diese Farbstoffe werden aus den triphenylirten Substitutionsproducten des Rosanilins bereitet, besonders aus dem durch Einwirkung von Anilin auf Aurin erhaltenen und als Azulin bekannten Farbstoff. Dieser wird in Eisessig gelöst und mit Salpetersäure oder salpetriger Säure behandelt. Ebenso kann die Sulfosäure benutzt werden.

Société Anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Herstellung blauer Farbstoffe durch Oxydation der Condensationsproducte aus Acetonen der Fettreihe und Dimethylanilin. (D. P. 32008 vom 24. Juli 1884.) Zur Darstellung blauer und violetter Farbstoffe wird das Reactionsproduct des Dimethylanilins auf die Acetone als Rohstoff benutzt. Eins dieser Producte bildet sich bereits bei der Fabrikation des Dimethylanilins. Man erhitzt 2 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Aceton (oder Homologe) mit Chlorzink im Autoclav auf 150 bis 200° C. Nach der Reaction werden das Dimethylanilin und das Aceton, welche im Ueberschuss vorhanden, durch einen Wasserdampfstrom ausgeschieden. Der ölartige Rückstand wird aus Petroleumäther umkrystallisirt. Die Condensationsproducte werden durch einfache Oxydation in Farbstoffe verwandelt. Der Farbstoff entwickelt sich durch Einwirkung von Bleisuperoxyd auf das salzsaure Salz der Base augenblicklich in der Kälte, man scheidet zuerst das Blei durch schwefelsaures Natron aus und fällt jenen dann durch eine Mischung von Chlorzink und Kochsalz. Sämmtliche auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe sind in Wasser löslich, färben Wasser jedoch sehr wenig, dagegen gebeizte Baumwolle und Seide in glänzenden Farben. Die von den Ketonen der Fettreihe stammenden Farbstoffe besitzen rein blaue Nüancen.

Société Anonyme de Raffinage spécial des Mélasses in Paris. Verfahren der Läuterung der zuckerhaltigen Säfte von Rüben, Zuckerrohr u. s. w. innerhalb der Schnitzel. (D. P. 31163 vom 27. Mai 1884.) Man taucht die Schnitzel in ein Klärbad, welches 1 bis 5 pCt. Kalk enthält, lässt sie abtropfen und erwärmt sie schnell auf etwa 85 bis 90°, um die Proteïnstoffe innerhalb

der Zellen zu coaguliren, worauf der Saft nach einem der bekannten Verfahren, Diffusion, Pressung oder Maceration, gewonnen wird. Beim Pressverfahren wird die Erwärmung der im Klärbade imprägnirten Schnitzel im Cylinder der Peesse selbst vorgenommen. Statt des Kalkes kann das Klärbad auch Salze, z. B. die Chlorüre oder Sulfate von Zink, Eisen, Aluminium, Magnesium, Mangan, ferner schweflig-sauren Kalk oder schwache Säuren wie Essigsäure, Oxalsäure, schweflige Säure enthalten. Die in den ausgelaugten Schnitzeln zurückbleibenden Proteïnstoffe erhöhen deren Futterwerth.

Rich. Hengstenberg in Esslingen. Neuerung im sogenannten Orleans-Verfahren der Essigfabrikation. (D. P. 31363 vom 12. September 1884.) Mehrere horizontal liegende oder neben einander stehende Fässer oder Bottiche sind mittelst Glasröhren und Gummischläuchen, welche von dem Boden eines Fasses zur Mitte des folgenden führen, verbunden. Sie werden zur Hälfte mit Essigmischung von zunehmendem Säuregrade gefüllt und der Inhalt zur Oxydation in einem warmen Raume 3 bis 4 Wochen sich selbst überlassen. Dann setzt man dem ersten Fasse allmählich wieder frisches Essiggut zu, so dass der hierdurch sich ergebende Ueberschuss in das zweite, der Ueberschuss aus diesem in das dritte Fass gedrängt wird u. s. f., und schliesslich aus dem letzten Fass fertiger Essig abfliesst.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S., Stralauerstr. 45/46.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Notiz über die Condensation von Gasen an der Oberfläche von Glas von J. T. Bottomley (*Proc. royal Soc.* XXXVIII, 158). Verfasser hat kleine Gasmengen, welche er vermittelst der Quecksilberpumpe unter Erhitzen von der Oberfläche einer Parthie Glasfäden ablösen konnte, zu analysiren versucht. Er konnte Kohlensäure durch kaustisches Kali, und Sauerstoff durch Pyrogallussäure nachweisen. Der Rest war vermuthlich Stickstoff. Die Menge der Kohlensäure war bei einem Versuche auffallend gross. Die Gase wurden in der Pumpe getrocknet und das losgelöste Wasser konnte nicht bestimmt werden. Die Arbeit Bunsen's (*diese Berichte* XVIII, Ref. 249) war dem Verfasser bei seiner Veröffentlichung noch nicht bekannt.

Horstmann.

Ueber die Geschwindigkeit der Verseifung von L. Th. Reicher (*Ann.* 228, 247). Verfasser bezweckt, ähnlich wie Menschutkin, Beziehungen aufzusuchen zwischen der Zusammensetzung und Constitution chemischer Verbindungen und der Geschwindigkeit analoger Reactionen, an welchen dieselben betheiligt sind. Er will aber dabei nicht die von Menschutkin eingeführte »Anfangsgeschwindigkeit«, sondern die sogenannte »Geschwindigkeitsconstante« zu Grunde legen, welche zu solchen Untersuchungen besser geeignet erscheint. Geht man nämlich von der Voraussetzung aus, welche durch theoretische Betrachtungen und experimentelle Ergebnisse mannichfach gestützt worden ist, dass die Geschwindigkeit einer chemischen Reaction in homogener Mischung proportional sei den Mengen der betheiligten Stoffe in der Volumeinheit, so gilt für den Verlauf der Reaction die Gleichung:

$$-\frac{dC}{dt} = kCC_1,$$

worin C und C_1 die Mengen der beiden reagirenden Stoffe in der Volumeinheit ausgedrückt in Molekulargewichten, und dC die Abnahme der Menge eines dieser Stoffe in Folge der Reaction während der kleinen Zeit dt darstellen. k bedeutet die sog. Geschwindigkeitsconstante, welche nur noch von der chemischen Natur der betheiligten Stoffe abhängig ist. Aus jener Gleichung ergiebt sich sofort der Verlauf der Reaction in endlicher Zeit, wenn man voraussetzen darf, dass alle übrigen Umstände, welche etwa auf die Geschwindigkeit von Einfluss sein können, gleich geblieben sind, und alsdann kann k berechnet werden, wenn man von Zeit zu Zeit die noch vorhandenen Mengen der reagirenden Stoffe in der Mischung bestimmt. Den Voraussetzungen genügt nach des Verfassers Versuchen sehr befriedigend die sog. Verseifung, d. h. die Zersetzung der Ester durch Alkalien in hinreichend verdünnter Lösung, wie früher schon Warder (*diese Berichte* XIV, 1361) und Schwab (*Rec. trav. chim.* II, 68) gezeigt haben. Der Verfasser hat nun für eine Anzahl von Estern die Geschwindigkeitsconstante der Verseifung ermittelt, um den Einfluss der Base und der Bestandtheile der Ester kennen zu lernen. Die Ausführung der Versuche wird eingehend beschrieben. Die Resultate sind in folgenden Zusammenstellungen enthalten:

I. Verseifung des Essigsäureäthyläthers mit verschiedenen Basen bei 9.4°.

Base:	k
Natron	2.307
Kali	2.298
Kalk	2.285
Strontian	2.204
Baryt	2.144
Ammoniak	0.011

II. Verseifung der Essigsäureäther verschiedener Alkohole mit Natron bei 9.4°:

Alkohole:	k
Methylalkohol	3.493
Aethylalkohol	2.307
Propylalkohol	1.920
Isobutylalkohol	1.618
Isoamylalkohol	1.645

III. Verseifung der Aethyläther verschiedener Säuren mit Natron bei 14.4°:

Säuren:	k
Essigsäure	3.204
Propionsäure	2.816
Buttersäure	1.702

Säuren:	k
Isobuttersäure	1.731
Isovaleriansäure . . .	0.614
Benzoësäure	0.821

Man sieht, dass die Verseifung durch die untersuchten Basen mit nahe gleichgrosser Geschwindigkeit bewirkt wird, ausgenommen das Ammoniak. Von der Constitution der Säuren und Alkohole scheint die Verseifung nicht in derselben Weise abzuhängen, wie die Aetherbildung nach Menschutkin's Versuchen. Indessen bezeichnet es der Verfasser selbst als voreilig, aus den verhältnissmässig wenigen Beobachtungen schon allgemeine Schlüsse zu ziehen. Doch lasse sich das Beobachtungsmaterial leicht vermehren, da die Bestimmung der Verseifungsconstante nicht mehr Schwierigkeiten biete oder mehr Zeit erfordere als die Versuche Menschutkin's. Horstmann.

Untersuchungen über das Lichtbrechungsvermögen chemischer Verbindungen von J. Kanonnikoff (*Journ. prakt. Chem.* N. F. 31, 32!). Ueber die Untersuchungen des Verfassers ist bereits mehrfach in *diesen Berichten* (XVI, Ref. 3047, XVII, Ref. 157) referirt. In der vorliegenden Abhandlung stellt derselbe ein grosses von ihm selbst und Andern herrührendes Beobachtungsmaterial zusammen und discutirt zunächst sehr eingehend die Frage nach dem Einflusse des Aggregatzustandes auf das Lichtbrechungsvermögen chemischer Verbindungen. Er kommt dabei zu dem Schlusse, dass das Lichtbrechungsvermögen $(n - 1/d)$ einer und derselben Substanz im festen und im flüssigen oder im gasförmigen Zustande, oder auch in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, gleich gross sei oder doch nicht so weit verschieden, dass dadurch die erkannten Beziehungen des Lichtbrechungsvermögens zur chemischen Constitution getrübt werden könnten. Das molekulare Refraktionsvermögen sei demnach eine Grösse, die in der That nur von der Natur und Anzahl der verbundenen Atome und von der Art, wie dieselben mit einander verbunden sind, abhänge. Horstmann.

Ueber fractionirte Destillation im Wasserdampfstrom. Vorl. Mittheilung von F. Rasinski (*Journ. pr. Chem.* 31, 428—430). Mit Rücksicht auf die Publication von Lazarus (*diese Berichte* XVIII, 577) theilt der Verfasser die bis jetzt von ihm erhaltenen Resultate mit, ohne Hrn. Lazarus das Recht absprechen zu wollen, ebenfalls dieses Gebiet zu bearbeiten. Die zuerst von Mendelejew (*diese Berichte* XVI, 1225) bei der gewöhnlichen Destillation beobachteten Krümmungen der Destillationscurven lassen sich auch bei der Destillation im Wasserdampfstrom feststellen. Vor der Entstehung dieser Curvenkrümmungen lässt sich ein Anhäufen der Fractionen an gewissen Punkten der Curve wahrnehmen, aus welchen sich nach wiederholten Destillationen die

genannten Beugungsstellen ausbilden. Diese Anhäufungs- und Krümmungserscheinungen wiederholen sich nach gleichen Intervallen in der Axe der specifischen Gewichte. Die Maximal- und Minimalpunkte der Krümmungen entfernen sich mit jeder folgenden Destillation von einander. Nachdem sich dann die erwähnten Anhäufungen in Krümmungen aufgelöst haben, kommen sie wieder zum Vorschein, wobei sie jedoch mit den Maximal- und Minimalpunkten der Krümmung nicht zusammenfallen.

Schotten.

Verbrennung in trockenen Gasen von H. Brereton Baker (*Journ. Chem. Soc.* 1885, 349). Da H. B. Dixon (*diese Berichte* XVIII, 360, Ref.) gezeigt hat, dass ein trockenes Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff durch den elektrischen Funken nicht zur Explosion gebracht wird, wurde untersucht, ob die Feuchtigkeit auch bei der Verbrennung der Elemente nothwendig sei. Amorpher Phosphor, welcher mit Wasser ausgewaschen und im Strome trockener Kohlensäure bei 100° getrocknet und überdem durch Erwärmen bis auf 150° im leeren Raume von etwa eingeschlossenem Wasserstoff befreit war, oder Holzkohle, welche im Chlorstrome zur hellen Rothgluth erhitzt worden war, wurden mit Sauerstoff in schwer schmelzbare Glasröhren eingeschlossen. Einige derselben waren schwach gebogen und enthielten wasserfreie Phosphorsäure in dem einen Schenkel. Nach etwa acht Tagen wurden der Phosphor und die Kohle erhitzt und keine Entzündung beobachtet, während dieselben Substanzen in Röhren mit feuchtem Sauerstoff die bekannten glänzenden Verbrennungserscheinungen zeigten. Vergleichende Versuche mit Kohle, bei welchen die Röhren bis zur Rothgluth erhitzt wurden, ergaben, dass in den trockenen Röhren, in welchen niemals sichtbare Verbrennung eintrat, etwa die Hälfte des Sauerstoffes unverbunden geblieben war, während in den feuchten kein freier Sauerstoff vorhanden war. Die Verbrennung der Kohle wird somit durch trockenen Sauerstoff verlangsamt. Als der Versuch derartig vorgerichtet wurde, dass man zwei Kohlenstäbchen, welche die Pole einer Batterie bildeten, durch einen mit Quecksilber bedeckten Gummistopfen hindurch in einen mit trockenem Sauerstoff gefüllten Glasballon einführte und die Kohlenstäbchen mittelst der Batterie und eines Ruhmkorff'schen Apparats bis zur Weissgluth erhitzte, hörte mit den Entladungen auch das Glühen auf; während in feuchtem Sauerstoff die Kohlenstäbchen mit hellem Glanze verbrannten, nachdem vier oder fünf Funken übergesprungen waren.

Schertel.

Ueber eine neue Gattung von Metallspectren von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 100, 1437—1440). Verfasser hat bei Untersuchungen von Funkenspectren der zur Familie des Didyms und Yttriums gehörigen Erden (wobei die Lösung des Chlorürs den posi-

tiven Pol abgab) zwei trübe, aber zuweilen ziemlich glänzende Streifen $Z\beta$ bei $104^9/_{10}$ ($\lambda = 573$) und $Z\beta$ bei $115^1/_5$ ($\lambda = 543^1/_5$) beobachtet, welche nicht ohne Analogie mit den Phosphorescenzspectren sind, die Crookes am positiven Pol stark evacuirter, gewisse Yttriumverbindungen enthaltender Röhren bemerkte. Verfasser konnte dagegen nach seinem Verfahren die Streifen nicht oder kaum mit yttriumhaltigen, dagegen sehr deutlich mit yttriumfreien Erden erhalten. $Z\alpha$ und $Z\beta$ gehören vielleicht 2 verschiedenen Erden an. Gabriel.

Wirkung von Ammoniak auf Lösungen von Kalisalzen von H. Giraud (*Bull. soc. chim.* **48**, 552—556). Die meisten Kalisalze sind in Ammoniakflüssigkeit weniger löslich, als in reinem Wasser. Aus ihren gesättigten Lösungen werden die einen, wie das Sulfat, Oxalat, Ferrocyanid und die Phosphate durch gesättigte wässerige Ammoniakflüssigkeit theilweise gefällt; andere, wie das Chlorid, Nitrat, Chlorat nur durch Einleiten von Ammoniak. In sehr concentrirter Kaliumcarbonatlösung bringt letzteres eine ähnliche Erscheinung hervor, wie sie André (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 98) für das Zinksulfat beobachtet hat. Von allen Kalisalzen ist das Sulfat am wenigsten in Ammoniakflüssigkeit löslich. Verfasser hat seine Löslichkeit (bei 20°) in Wasser, das verschiedene Quantitäten Ammoniak enthielt, bestimmt und die gefundenen Zahlen durch eine Curve dargestellt. Von einem Liter gesättigter Ammoniakflüssigkeit werden bei 20° 0.42 g aufgenommen, von dem entsprechenden Natriumsalze 6.32 g, während das Ammoniumsulfat darin sehr leicht löslich ist. Diese Eigenschaft des Kaliumsulfats kann zur Erkennung der Kalisalze dienen: In sehr verdünnten Lösungen derselben, in denen weder durch Natriumbitartrat, noch durch Platinchlorid (ohne Zusatz von Alkohol) ein Niederschlag entsteht, wird Kaliumsulfat gefällt, wenn man die Flüssigkeit mit Ammoniakgas übersättigt und eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Natrium hinzusetzt. Zu bemerken ist jedoch, dass Phosphorsäure nicht vorhanden sein darf, da die Phosphate des Kaliums und Natriums mit Ammoniak das in Ammoniakflüssigkeit noch weniger lösliche Salz $(NH_4)_3PO_4$ bilden. Ruhemann.

Ueber die Fällung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers aus Lösungen, die Antimonoxyd und Weinsteinsäure enthalten von R. Schneider (*Journ. pr. Chem.* **81**, 420—428). Den Einwänden, welche Kessler (*Journ. pr. Chem.* **21**, 114) gegen Cooke's (*diese Berichte* XI, 255) Bestimmungen des Atomgewichtes des Antimons erhoben hat, begegnet der Verfasser mit Versuchen, durch welche gezeigt wird, dass, wenn ein Halogen aus Lösungen, die zugleich Antimonoxyd und Weinsteinsäure enthalten, durch Silberlösung gefällt wird, bei hinreichender Verdünnung der Flüssigkeit und bei Anwendung eines möglichst geringen Ueberschusses Silberlösung Nieder-

schläge erhalten werden, in denen Silberbrechweinstein in nachweisbarer Menge nicht enthalten ist. In diesen Versuchen wurden einmal durch Abmessungen der Lösungen gleich gemachte Mengen des Halogens für sich und nach Zusatz von Antimonoxyd und Weinsäure durch Silbernitrat gefällt und dabei dieselben Werthe erhalten; zweitens wurden in Gegenwart von Antimonoxyd gefällte Niederschläge von Chlorsilber mit verdünnter Kalilauge, von Brom- und Jodsilber mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung auf einen Gehalt an Silberbrechweinstein geprüft. Die Niederschläge behielten ihre Farbe, während sie nach absichtlichem Zusatz von 1 mg Silberbrechweinstein sehr bald missfarbig wurden.

Schotten.

Ueber die Schwefelverbindungen des Cers und Lanthans von P. Didier (*Compt. rend.* 100, 1461—1463). Leitet man trockenen Schwefelwasserstoff über ein Kohlen- oder Porzellanschiffchen mit Ceroxyduloxyd, welches in einem Porzellanrohr erhitzt wird, so beginnt unter Glasschmelzhitze die Reaction, und man erhält ein poröses, ungeschmolzenes, zinnoberrothes bis schwarzes Cersulfid, CeS ($Ce = 47$), welches die Dichte 5.1 zeigt und von Wasser langsam, leicht von Säuren zersetzt wird. Krystallisirt erhält man das Sulfid, wenn ein Gemisch von Cerchlorid mit Kochsalz wie oben behandelt wird. Lanthansulfid, in analoger Weise bereitet, ist gelb und leichter zersetzlich durch Wasser, als das Cersulfid.

Gabriel.

Die Orthovanadate des Natriums und die analogen Salze von Harry Baker (*Journ. Chem. Soc.* 1885, 353). Rammelsberg (*diese Berichte* XIV, 1674) und früher Mendelejeff bezweifelten, dass die Phosphate direct mit den Vanadaten in Vergleich zu stellen seien. Nachdem nun Ditte (*diese Berichte* XVIII, Ref. 4) gezeigt, dass in der Apatit- und Wagneritgruppe Vanadium den Phosphor vertreten könne, suchte Verfasser dasselbe nachzuweisen durch das Studium der Orthovanadate. I. Natriumorthovanadat, Na_3VO_4, $12H_2O$. Bisher war nur das von Roscoe beschriebene Salz mit $16H_2O$ bekannt. Wird Vanadinsäure mit kohlensaurem Natron geschmolzen und die wässerige Lösung der Schmelze mit Aetznatron versetzt, so krystallisirt das dem orthophosphor- und orthoarsensauren Salze völlig entsprechende Vanadat in längeren oder kürzeren hexagonalen Prismen mit basischer Endfläche; bisweilen findet sich auch das Rhomboëder angedeutet. Ein Krystall des Vanadates wächst fort in einer Lösung des Phosphates und ein kleiner Krystall eines der drei Salze wird übersättigte Lösungen des anderen sofort zur Krystallisation bringen. — Bei der Darstellung der beschriebenen Salze wurden aus den concentrirten und stark kaustischen Mutterlaugen noch drei Salze erhalten: II. Natriumorthovanadat, Na_3VO_4, $10H_2O$, in zwei Modificationen, indem es bald regulär in gut ausgebildeten, klaren Rhombendodeka-

edern, bald hexagonal in dünnen Tafeln $\infty P.0P$ krystallisirt. — III. $Na_3VO_4, 8H_2O$ (?) erscheint in rhombischen Tafeln. Das Salz kann nur dadurch isolirt werden, dass man die Mutterlauge sorgfältig abgiesst und die Krystalle zu wiederholten Malen mit Alkohol von solcher Verdünnung wäscht, dass keine Fällung stattfindet. — Die den drei letzten Vanadaten entsprechenden Phosphate und Arsenate $Na_3PO_4, 10H_2O$ (regulär) und $Na_3AsO_4, 10H_2O$ (regulär) sowie $Na_3PO_4, 8H_2O$ und $Na_3AsO_4, 8H_2O$ sind vom Verfasser bereits beobachtet, aber noch nicht in grösserer Menge dargestellt worden. — IV. Natriumfluorvanadat, $2Na_3VO_4, NaF, 19H_2O$, wird erhalten entweder durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Mengen von Vanadinsäure, Natriumcarbonat und Fluornatrium und Krystallisiren aus warmer wässeriger Lösung oder durch Zusatz der berechneten Menge Fluornatrium zu einer Lösung von gesättigtem Orthovanadat, oder Pyrovanadat und überschüssigem Aetznatron. Das Salz bildet klare, reguläre Oktaëder, welche aus verdünntem Aetznatron umkrystallisirt werden können. Das entsprechende Natriumfluorphosphat wurde öfters, zuletzt von Rammelsberg (*diese Berichte* XIV, 589) beschrieben. Das Natriumfluorarsenat, $2Na_3AsO_4, NaF, 19H_2O$, bildet glänzende, isotropische Oktaëder. Verfasser untersuchte auch die Refractionsindices der beschriebenen Salze. Schertel.

Ueber die Isomeren des grünen Salzes von Magnus von Alfons Cossa (*Atti d. Acc. d. Linc. Rendic.* I, 318—319). Erhitzt man das grüne Salz von Magnus auf 190—210°, so verwandelt es sich in ein Isomeres, welches gleiche Eigenschaften besitzt mit dem entweder durch Einwirkung von Wärme auf Platosammoniumchlorid oder durch längeres Kochen desselben Salzes mit Ammoniumnitrat erhaltenen. Erhitzt man das Salz von Magnus mit einer concentrirten Lösung eines Ammoniaksalzes, bis es sich eben gelöst hat, so erhält man beim Erkalten dieses Salz in wohl ausgebildeten und durch Dichroïsmus ausgezeichneten Krystallen. — Aus den Auswitterungen, welche sich an verschiedenen Punkten des Kraters der Insel Vulcano (äolische Inseln) zeigen, hat Verfasser Tellur isoliren und vom Selen trennen können. Donnstedt.

Krystallisirtes eindrittelschwefelsaures Kupferoxyd von W. A. Shenstone (*Journ. Chem. Soc.* 1885, 375). Bei einer Untersuchung über die Löslichkeit von Salzen bei hohen Temperaturen wurden in den Röhren, in welchen Kupfersulfat mit Wasser erhitzt worden war, kleine Mengen glänzend grüner Krystalle beobachtet, von welchen eine grössere Quantität dargestellt wurde, indem man Kupfersulfat im geschlossenen Rohre auf 200° erhitzte und die Lösung noch heiss von dem festen Inhalt der Röhren abgoss; beim Waschen des

letzteren mit Wasser bleibt das grüne Salz zurück, welches nach der Analyse die Zusammensetzung $CuSO_4, 2CuH_2O_2$ besitzt. Schertel.

Krystallform von $CuSO_4, 2CuH_2O_2$ von H. A. Miers (*Journ. Chem. Soc.* 1885, 377). Verfasser giebt die Ergebnisse seiner Krystallmessungen an dem oben beschriebenen Salze, welches im rhombischen Systeme krystallisirt. Schertel.

Ein praktisches Verfahren zur Wiedergewinnung des Zinns von Weissblech mittels Elektricität von John Henry Smith (*Journ. Soc. Chem. Industry* IV, 312). Die Weissblechabfälle werden als Anoden in ein Bad verdünnter Schwefelsäure eingehängt und das Zinn auf Kupferblechen niedergeschlagen. Es fällt erst schwammig, dann in dichterem Zustande als sehr feines, körnig krystallinisches Pulver von grosser Reinheit. Verfasser hat das Verfahren bereits in grösserem Maassstabe betrieben. Schertel.

Bericht über die Reinigung von Trinkwasser durch Alaun von Peter T. Austen und Francis A. Wilber (*Chem. News* 51, 241—244). Die Verfasser reinigen das Trinkwasser durch Zusatz einer kleinen Menge von Alaun (2—4 cg zu 1 L), welcher die suspendirten Stoffe niederschlägt; das Wasser lässt sich dann leicht filtriren. Die Vorzüge dieser Behandlung werden eingehend besprochen. Myllus.

Ueber einige zweckmässige Apparate von Richard Anschütz und Aug. Kekulé (*Ann.* 228, 301—308). 1) Ueber einen modificirten Glaser'schen Gasofen zur Verbrennungsanalyse. Um den Glaser'schen Gasofen bei Verbrennungen nach der Kopfer-schen Methode benutzen zu können, wurden seine Seitenwände theilweise aus verschiebbaren Glimmerplatten hergestellt; dadurch sind die Flammen bequem sichtbar und mithin leicht zu reguliren. 2) Luftbäder zum Trocknen im Luftstrom. Dieselben sind zur Aufnahme eines Liebig'schen Trockenrohres bestimmt. 3) Vacuumexsiccator mit Heizvorrichtung (Anschütz). Die zu verdunstende Lösung wird in einem Gefäss auf ein spiralförmig zusammengerolltes Bleirohr gestellt, durch welches die Heizflüssigkeit strömt. 4) Ein Vorlesungsversuch zur Theorie der Flamme (Kekulé). Um zu zeigen, dass auch bei flüssigen Leuchtmaterialien die Flamme durch das Verbrennen von Gasen erzeugt wird, wird brennbares Gas durch die untere Oeffnung der Dochtröhre einer Oellampe (Studirlampe) angesaugt und zwar mit Hülfe des bekannten Tropfaspirators, als dessen Autor sich Kekulé nachträglich bekennt. Sämmtliche Apparate sind durch Zeichnungen erläutert. Gabriel.

Bemerkungen über die Construction chemischer Gleichungen von H. G. Madan (*Chem. News* 51, 265—266). Der Verfasser ist der Ansicht, dass den chemischen Gleichungen in den Lehrbüchern mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden müsste, und zeigt an Beispielen, wie dieselben mathematisch zu behandeln sind. Mylius.

Organische Chemie.

Einwirkung einiger Metalle auf ein Gemisch von Acetylen mit Luft von F. Bellamy (*Compt. rend.* 100, 1460—1461). Die Vermischung der Gase geschieht in einem gläsernen, dem Bunsenbrenner nachgebildeten Apparat. Hält man einen kaum rothglühenden Platin- oder Silberdraht in das Gemisch, so bewirkt er Detonation, wird aber zuvor nur selten und dann nur vorübergehend und stellenweise weissglühend. Dagegen geräth ein rothglühender Kupferdraht auf mehrere Secunden in Weissgluth und ruft dann meist Explosion hervor; fast die nämlichen Erscheinungen bewirkt, allerdings schwieriger, Eisendraht. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Hitze auf ein Gemisch von Acetylen und Blausäure von N. Ljubawin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1) 250—258). In Anbetracht dessen, dass die für die Kenntniss der Pyridine so wichtige Synthese des Pyridins aus Acetylen und Blausäure von Ramsay (*diese Berichte* X, C. 736a) nicht sicher festgestellt worden ist, hielt Verfasser es für unumgänglich, die Versuche desselben zu wiederholen. Er erhielt hierbei nur negative Resultate, die er theilweise deswegen veröffentlicht, um Ramsay zur Mittheilung genauerer und ergänzender Einzelheiten zu veranlassen, von denen möglicherweise das Gelingen dieser keineswegs so einfachen Synthese abhängen mag. Eine ausführliche Beschreibung bringt Ljubawin von sechs seiner Versuche, bei welchen das Gemenge von Acetylen und Blausäure durch verschiedene glühende Röhren geleitet wurde. Das Acetylen wurde während eines jeden Versuches durch Einwirkung von Salzsäure auf Acetylenkupfer dargestellt, über festes Aetzkali oder Kalk und dann durch wässrige oder wasserfreie Blausäure geleitet, deren Dämpfe auf diese Weise vom Gasstrome in die erhitzte Röhre mitgerissen wurden. In einigen Versuchen wurden

schwer schmelzbare, mit Porzellanstücken gefüllte Glasröhren, in anderen eiserne Röhren mit oder ohne Porzellanstücke angewendet. Variirt wurden ausserdem die Dauer des Durchleitens und die Temperatur, bis zu welcher die Erhitzung der Röhren gesteigert wurde. Die Absorption der Reactionsproducte geschah durch concentrirte Salzsäure. Nach Beendigung des Versuches wurde die Säure eingedampft, der trockne Rückstand mit Alkohol ausgezogen, die Lösung wieder zur Trockne gebracht, mit Alkohol behandelt und so weiter, bis endlich die geringe Menge des sich noch lösenden Stoffes mit Platinchlorid gefällt wurde. Der Niederschlag bestand nur aus den oktaëdrischen Platinsalmiak-Krystallen. Ausserdem wurde in allen Versuchen auch die sich in den Röhren ansammelnde theerähnliche Masse auf Pyridin untersucht. Einer der Versuche war in der Weise abgeändert worden, dass 2 Volumen Acetylen mit 1 Volumen wasserfreier Blausäuredämpfe in einer gebogenen Glaskuppel aus schwer schmelzbarem Glase über Quecksilber erwärmt wurden. Ob sich überhaupt keine Spuren von Pyridin bei seinen Versuchen gebildet haben, will Ljubawin in Ermangelung empfindlicher Reactionen auf das Pyridin nicht behaupten, die Nachweisung desselben ist ihm jedenfalls nicht gelungen. Jawein.

Ueber die auswählende alkoholische Gährung von Em. Bourquelot (*Compt. rend.* 100, 1466—1469). Wie Verfasser kürzlich (*diese Berichte* XVIII, Ref. Heft 11) fand, wird die auswählende Gährung beeinflusst von der Temperatur, der Concentration der Zuckerlösungen und ihrem Alkoholgehalt. Da nun die Gährung wahrscheinlich erst stattfindet, nachdem die Lösung durch die Wandung der Hefenzelle diffundirt ist, so glaubte Verfasser durch das Studium der Dialyse von Zuckerlösungen die »Auswahl« erklären zu können; in der That zeigte sich, dass aus einer Lösung von je 2 pCt. Maltose und Lävulose letztere schneller diffundirt, als erstere, und bei doppeltem Maltosegehalt mehr Maltose diffundirt; allein Variation der Temperatur und des Alkoholgehaltes wirken nicht in demselben Sinne auf die Resultate der Dialyse, wie auf diejenigen der »Auswahl« ein. Somit bliebe nur die Annahme, dass durch die verschiedene Diffusion die Auswahl zuweilen beeinflusst wird. Es haben nun schliesslich vergleichende Versuche mit Lösungen, welche nur je einen Zucker enthielten, gezeigt, dass die Hefe auf eine Zuckerart gleichmässig einwirkt, ob man sie vermischt oder unvermischt mit andern anwendet; z. B. vergährt Glucose allein schneller als Lävuloselösung u. s. w. Ferner äussert sich der Einfluss der Temperatur, Concentration und des Alkoholgehalts auf die ungemischten Lösungen im gleichen Sinne wie auf die gemischten. Darnach ist es angezeigt, die Bezeichnung auswählende Gährung fallen zu lassen. Gabriel.

Das Oxydationsproduct des Propylenoxydes durch Silberoxyd von Eduard Linnemann (*Monatsh. f. Chem.* 6, 369—371). 6 g Propylenoxyd, 150 g gefälltes Silberoxyd und 300 ccm Wasser wurden in einem zugeschmolzenen Glasballon vom 16. Juni 1880 bis 16. Februar 1885 in der Dunkelheit stehen gelassen. Beim Oeffnen zeigte sich kein Druck, schwacher Geruch nach Propylenoxyd, die Lösung war neutral, gab keinen durch Destillation abscheidbaren Körper und hinterliess beim Eindunsten 6.5 g Silberacetat. Die neben der Essigsäure aus dem Propylenoxyd entstandene Ameisensäure ist wohl zweifellos in Kohlensäure (Silbercarbonat) übergegangen.

Gabriel.

Ueber die Chlorhydrine des Butenylglycerins von Heinrich Zikes (*Monatsh. f. Chem.* 6, 348—355). Butenylmonochlorhydrin, $C_4H_9O_2Cl$, wurde dargestellt, indem man 5 g Butenylglycerin (*diese Berichte* XIV, 516) mit Chlorwasserstoff sättigte (6—8 Stunden) und nach dem Zuschmelzen des Rohrs 36 Stunden auf 100° erhitzte; nach Wiederholung dieser Operationen wurde das Reactionsproduct mit Wasser versetzt, mit Baryumcarbonat neutralisirt, filtrirt, mit Aether extrahirt und der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand bei 30 mm Druck fractionirt; das Butenylchlorhydrin siedet bei 134 bis 136° (corr.) unter 28 mm Druck und hat die Dichte 1.2324 bei 17°, ist ein farbloses, süsslich schmeckendes, aromatisch riechendes Oel, löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Butenylepichlorhydrin, C_4H_7OCl: ein Gemisch gleicher Volume Eisessig und Butenylglycerin wird bei 100° mit Chlorwasserstoff gesättigt, dann im Vacuum destillirt und bei 26 mm Druck fractionirt. Die Fraction 30—100° ist Eisessig, die Hauptfraction 118—126° ist ein Gemisch von Aceto- und Diacetomonochlorhydrin, aus der Fraction 100—118° wurde durch Destillation mit etwas mehr als der berechneten Menge Natron (2.5 auf 89 Substanz) Butenylepichlorhydrin dargestellt, welches bei 125.5° (corr.) unter 738 mm Druck siedet und bei 15° die Dichte 1.098 zeigt. Butenyldichlorhydrin $C_4H_8OCl_2$ entsteht, wenn man trockenen Chlorwasserstoff durch Epichlorhydrin bei 0° bis zur Sättigung leitet; es siedet bei 105—107° unter 30 mm Druck, hat die Dichte 1.274 bei 160°, und ist ein farbloses, aromatisch riechendes Oel, welches sich schwer in Wasser löst und mit Alkohol und Aether vermischbar ist.

Gabriel.

Darstellung von Aethylenchlorthiocyanat und von β-Chloräthylsulfonsäure von W. James (*Chem. Soc.* 1885, I, 365—366 und *Journ. pr. Chem.* 31, 411). Eine gute Ausbeute (42 pCt.) von Aethylenchlorothiocyanat, $C_2H_4.Cl.SCN$, erhält man durch Digestion von Aethylenchlorobromid mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung und Destillation des Filtrats unter einem Druck von etwa 400 mm und

mit der Vorsicht, dass die zuletzt übergehenden, Zersetzungsproducte enthaltenden Antheile nicht mit ins Destillat gelangen. Bei der Oxydation des Aethylenchlorothiocyanats mit concentrirter Salpetersäure entsteht Chloräthylsulfonsäure, deren Bleisalz zunächst mit 2 Molekülen Wasser in rhombischen Prismen krystallisirt, während es aus den Mutterlaugen wasserfrei in Nadeln ausfällt. Die freie Säure ist aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff nicht bleifrei zu erhalten; der einzige Weg der Reindarstellung ist die Zersetzung des Baryumsalzes durch Schwefelsäure. Schotten.

Ueber Derivate des Taurins von W. James (*Chem. Soc.* 1885, I, 367—375 und *Journ. pr. Chem.* 31, 413). Aethyltaurin wird in der Weise dargestellt, dass das in zerfliesslichen Nadeln krystallisirende β-chloräthylsulfonsaure Aethylamin (20 g) mit einem Aequivalent Aethylamin (5 g) in concentrirter wässriger Lösung zehn Stunden im Rohr auf 160° erhitzt wird. Dann wird durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser Aethylamin abdestillirt und die übrig bleibende Lösung in die berechnete Menge verdünnter heisser Schwefelsäure gegossen. Aus dem zu Syrup eingedampften Filtrat scheidet absoluter Alkohol das Aethyltaurin in Krystallen ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren zu reinigen sind. Das Aethyltaurin krystallisirt aus Wasser in feinen, scheinbar rhombischen Prismen ohne Krystallwasser, Schmelzpunkt 147°. Die wässrige Lösung hat saure Reaction und bittern Geschmack. Bei der Einwirkung von Aethylamin auf das Silbersalz der β-Chloräthylsulfonsäure bildet sich nur wenig Aethyltaurin. Das in der zuerst angegebenen Weise dargestellte Aethyltaurin krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Prismen, Schmelzpunkt 190—195°. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, wenig löslich in starkem Alkohol. Das Phenyltaurin schmilzt unter Zersetzung bei 277—280°. Die wässrige Lösung wird auch in starker Verdünnung durch Chlorkalk violett gefärbt; durch Eisenchlorid in der Wärme zuerst grün, dann indigoblau. Das Phenyltaurin lässt sich auch durch Erhitzen von chloräthylsulfonsaurem Anilin mit Anilin im offenen Gefäss darstellen. (Vergl. Andreasch, *diese Berichte* XVI, 963, und Leymann, *diese Berichte* XVIII, 869.) Dimethyltaurin krystallisirt aus Wasser, in dem es sehr leicht löslich ist, in rhombischen Tafeln mit 1 Molekül Wasser, welches über Schwefelsäure oder beim Lösen in starkem Alkohol entweicht. Aus Alkohol krystallisirt es in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln; in Aether ist es unlöslich; es zersetzt sich bei 270—280° ohne zu schmelzen. Der Geschmack des Dimethyltaurins ist nicht unangenehm und durchaus nicht bitter. Es verbindet sich weder mit Salzsäure, noch mit Platinchlorid, wohl aber mit Cyanamid. Diäthyltaurin krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Tafeln, Schmelzpunkt 151°, leicht löslich in Wasser; von

etwas bitterem Geschmack. Methylphenyltaurin krystallisirt aus Alkohol in undeutlichen Krystallen. Die wässrige Lösung färbt sich mit Chlorkalk erst grün, dann blau, mit Eisenchlorid beim Erwärmen grün. Trimethyltaurin wird durch Erhitzen der Chloräthylsulfonsäure mit einer alkoholischen Lösung von Trimethylamin auf 160° dargestellt. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle werden durch wiederholtes Auskochen mit absolutem Alkohol gereinigt. Es ist unlöslich in absolutem Alkohol und Aether, leicht löslich in Wasser, aus welchem es in rhombischen Prismen ohne Krystallwasser krystallisirt. Es besitzt einen süssen Geschmack und neutrale Reaction; bei 300° erleidet es noch keine Veränderung. Das durch Erhitzen einer wässrigen Lösung von Phenyltaurin mit Cyanamid im Rohr auf 110° dargestellte Phenyltaurocyamin krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, die erst bei 300° braun werden, ohne zu schmelzen. Dimethyltaurocyamin ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und in Aether; es schmilzt unter Zersetzung bei 245°. Schotten.

Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf Kaliumcyanat von Wurtz und Henninger (*Compt. rend.* 100, 1419—1426). 25 g Kaliumcyanat und 33 g Chlorkohlensäureäther werden unter Ausschluss von Feuchtigkeit am Rückflusskühler 24 Stunden bei 60° und dann auf 100° (im Ganzen 4—5 Tage) digerirt. Es entweicht Kohlensäure neben etwas Kohlenoxyd und Chloräthyl. Der braungefärbte Kolbeninhalt wird durch Destillation im Vacuum von Chlorkohlensäureäther befreit und dann mit Aether extrahirt, welcher verdunstet eine ölige, schliesslich erstarrende Substanz, Carboxäthylcyanurat, $3[OC:N.CO.OC_2H_5]$, hinterlässt; selbiges schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 118—119°, bildet farblose, rhombische Platten, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol, wenig in Wasser, leicht in Aether und Chloroform; destillirt oder mit Wasser auf 100° erhitzt, spaltet es sich in Kohlensäure und Cyanursäureäther. Setzt man dem obigen Reactionsgemisch trockenen Aethyläther hinzu, so entsteht gleichzeitig eine Verbindung $C_{10}H_{15}N_3O_5$ (Schmp. 107°); benutzt man wasserhaltigen Aethyläther, so erhält man ein Gemisch von $C_{10}H_{15}N_3O_5$ (Schmp. 107°; wasserlöslich) mit Carboxylurethan, $C_6H_{11}NO_4$; letzteres schmilzt bei 49—50°, löst sich nicht in Wasser und destillirt unter 20 resp. 760 mm Druck bei 144—145° resp. 226°. — Durch längeres Erhitzen ward bei einer Darstellung die Verbindung $C_{11}H_{15}N_3O_7$, Schmp. 123°, und durch höhere Temperatur (200°) Cyanursäureäther, Schmp. 94—95°, erhalten.

Die Verbindung $C_{11}H_{15}N_3O_7$ ähnelt dem Carboxäthylcyanurat, zerfällt bei der Destillation in Kohlensäure und Cyanursäureäther und lässt sich als Aethyl-Dicarboxäthylcyanurat,

$$(C_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2 . C_3N_3O_3,$$

auffassen; die nämliche Spaltung erleidet der Körper $C_{10}H_{15}N_3O_5$; er wird als Diäthylcarboxäthylcyanurat bezeichnet. Das Carboxylurethan, $H.N(CO_2C_2H_5)_2 = C_8H_{11}NO_4$, verdankt der Einwirkung des (im Aether enthaltenen) Alkohols auf Carboxäthylcyanat seine Entstehung, bildet sich ferner ausschliesslich beim Erhitzen von Kaliumcyanat mit Aether und absolutem Alkohol, tritt auf, wenn Urethan mit Chlorkohlensäureäther auf 115—120° erhitzt wird, und zerfällt mit Ammoniak bei 100° glatt in Alkohol und Biuret.

Gabriel.

Ueber einige Derivate des Kyanmethins von P. Keller (*Journ. pr. Chem.* 81, 363—382). Das zur Herstellung von Acetonitril nöthige Acetamid wurde mit Vortheil so dargestellt, dass Eisessig unter Erwärmen mit trockenem Ammoniak gesättigt und im Ammoniakstrom destillirt wurde. Durch Wiederholung dieser Operation mit dem Vorlauf des überdestillirenden Acetamids wurden von 1 kg Eisessig 740 g Acetamid erhalten. Das bei der Einwirkung von Natrium auf Acetonitril neben Kyanmethin auftretende Gas, welches Bayer (*diese Berichte* II, 319 und IV, 176) für Aethan zu halten geneigt war, erwies sich als reines Grubengas. Monobromkyanmethin, Schmp. 142° (*diese Berichte* XVI, 790) wird durch kochendes Wasser zum Theil unter Bildung von Bromammonium zersetzt; in ammoniakhaltigem Wasser ist es beständiger; beim Kochen mit Ammoniak erfolgt aber auch Zersetzung. Mit Wasser- oder Alkoholdämpfen ist Bromkyanmethin sehr flüchtig. Beim Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat im Rohr auf 160° entstehen neben Ammoniak gelbe, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer, etwas leichter in Aether lösliche Krystalle, die bei 136° schmelzen, aber erst bei 90° wieder erstarren. Sie sind nicht weiter untersucht worden. Trockene salpetrige Säure schlägt aus einer Lösung von Bromkyanmethin in 3 Theilen Eisessig unter Stickstoffentwicklung und Grünfärbung der Lösung weisse Nadeln des salpetersauren Salzes der Bromoxybase des Kyanmethins nieder, $C_6H_7BrN_2O . HNO_3$, die bei 158° unter Zersetzung schmelzen. Die Mutterlauge setzt nach dem Kochen mit Wasser und Eindampfen noch Krystalle derselben Verbindung ab. Die Bromoxybase wird nach längerem Stehen, wahrscheinlich unter Bildung eines Nitrokörpers, gelb; enthält viel Krystallwasser; ist unlöslich in Aether, schwer löslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in Wasser und giebt mit concentrirter Kalilauge schon in der Kälte ohne Abscheidung von salpetriger Säure einen weissen, käsigen Niederschlag, der, aus Wasser umkrystallisirt, feine, federartige Krystalle darstellt. Das Silbersalz der Bromoxybase, $C_6H_6BrAgN_2O$, scheidet sich beim Verdunsten einer mit Silbernitrat

und Ammoniak erwärmten Lösung des salpetersauren Salzes im Vacuum über Schwefelsäure in leicht veränderlichen Krystallen ab. Zink und Essigsäure wirken auf die Bromoxybase unter Bildung eines krystallisirten, übrigens nicht weiter untersuchten Productes. In einer Chloroformlösung am Rückflusskühler mit Chlor behandelt liefert Kyanmethin Monochlorkyanmethindichlorid, während das homologe Kyanäthin unter denselben Bedingungen in Trichlorkyanäthin übergeht. Das Dichlorid, $C_6H_8ClN_3 . Cl_2$, sublimirt nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 200° ohne zu schmelzen und ist sehr unbeständig; es giebt schon im Exsiccator Chlor ab und geht beim Erwärmen mit Wasser in salzsaures Monochlorkyanmethin über. Von Ammoniak wird es ebenfalls in Chlorkyanmethin verwandelt. In Eisessiglösung wird es von salpetriger Säure in salpetersaures Chloroxykyanmethin verwandelt, welches über Kalihydrat allmählich krystallisirt. Bei halbstündigem Digeriren von Kyanmethin mit einer Benzollösung von 1 Aeq. Phenylcyanat resultirt eine Verbindung beider, Carbanilidokyanmethin, in Nadeln, schwer löslich in heissem Benzol, Alkohol und Chloroform, Schmp. 225°. Brom verwandelt dasselbe in salzsaurer Lösung in Dibrom-Carbanilidokyanmethin, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 238° schmilzt. Auch Bromkyanmethin verbindet sich mit Phenylcyanat zu einer schwer rein darstellbaren Verbindung, in welcher durch Brom zwei (Benzol-?) Wasserstoffe ersetzbar sind. Aus Kyanmethin und Chlorkohlensäureäther scheint ein Körper zu entstehen analog dem Carboxäthylkyanäthin (*diese Berichte* XIX, Ref. 606). In Betreff der Bildung des Kyanmethins aus Acetonitril und Natrium wurde noch festgestellt, dass die beste Ausbeute bei einem Druck von 950—1000 mm Quecksilber erreicht wird. Bei einem Druck von 11 Atmosphären entsteht kein Kyanmethin, sondern vorzugsweise essigsaures Natron. Beim Erhitzen von Acetonitril ohne Natrium im Rohr auf 150 und auf 200° entsteht kein Kyanmethin.

Schotten.

Die Bildung basischer Salze bei der Verseifung von Fetten und Oelen von M. Dechan und T. Maben (*Pharm. Journ.* III, 1025—1027). Während es durch frühere Untersuchungen als festgestellt galt, dass die Seifen mit Wasser eine Zersetzung erfahren, unter deren Einfluss basisch fettsaures Salz entsteht, ist Verfasser der Ansicht, das basische Salz bilde bereits einen Bestandtheil mancher Seifen, welche beim Auflösen in Wasser in freies Alkali und neutrales Salz zersetzt werden. Das basische Natriumsalz der Oleïnsäure wird durch den Ausdruck bezeichnet: $Na_2(C_{18}H_{33}O_2)NaO$, und seine Zersetzung mit Wasser geschieht nach der Gleichung:

$$Na_2(C_{18}H_{33}O_2)NaO + H_2O = C_{18}H_{33}O_2Na + 2NaHO.$$

Es gelang bis jetzt nicht, die basischen Salze zu isoliren.

Mylius.

Die Chlorirung des Phloroglucins von Ch. Webster (*Chem. Soc.* 1885, I, 423—426). Wird Phloroglucin, in Tetrachlorkohlenstoff suspendirt, unter starker Abkühlung nicht bis zur Sättigung mit trockenem Chlor behandelt, so resultirt ein Gemisch von Trichlorphloroglucin und Phloroglucin, aus welchem das letztere durch Wasser und Alkohol herausgewaschen werden kann. Trichlorphloroglucin krystallisirt aus Alkohol bei langsamem Verdunsten desselben in starken, durchsichtigen Nadeln mit 3 aq.; unlöslich in Wasser und Benzol in der Kälte; wenig in der Wärme; löslicher in Alkohol. Es sublimirt bei etwa 100° und schmilzt wasserfrei bei 136°. Aus heisser concentrirter Salzsäure krystallisirt es beim Erkalten in Nadeln; von concentrirter Schwefelsäure wird es bei mässiger Wärme nicht verändert; bei stärkerem Erwärmen entweicht Salzsäure, die Lösung färbt sich grün und wird durch Wasser in Form eines braunen Harzes gefällt. Von heisser verdünnter Salpetersäure wird es unter Bildung von Oxalsäure zersetzt. In Alkalien löst es sich ohne Veränderung; nur wird die Lösung beim Stehen purpurroth. Wird Trichlorphloroglucin neuerdings, in Chlorkohlenstoff suspendirt, mit Chlor behandelt, so resultirt gechlorter Aldehyd und gechlorte Essigsäure u. z. vorzugsweise Trichloressigsäure (vergl. Hlasiwetz, *Ann.* 155, 120). Schotten.

Ueber Meta-Nitromandelsäure und einige Derivate der Mandelsäure von C. Beyer (*Journ. pr. Chem.* 31, 382—397). Dem schon in *diesen Berichten* XVI, 2515 Mitgetheilten ist zunächst nachzutragen, dass der salzsaure Phenyloxyacet-Imidoäther, nachdem er durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des freien Aethers rein dargestellt ist, bei 124—125° schmilzt. Das freie Phenyloxyacetamidin, $C_6H_5 . CH . OH . C(NH)NH_2$, krystallisirt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in federartig gruppirten Nadeln von narcotischem Geruch. Es schmilzt bei 110°, ist leicht löslich in Wasser, und zwar mit stark alkalischer Reaction; leicht löslich auch in Alkohol, schwer in Aether und Benzol, übrigens leicht veränderlich. Mit Anilin liefert der salzsaure Imidoäther ein, dem eben beschriebenen analoges, phenylirtes Amidin. Der l. c. beschriebene Mandelsäureäthyläther lässt sich durch Lösen in starker Salpetersäure nitriren. Da es aber nicht gelang, aus dem Reactionsproduct einen reinen Körper zu isoliren, so wurde der Ortho-Nitrobenzaldehyd als Ausgangsproduct zur Darstellung der *o*-Nitromandelsäure gewählt. Diese Versuche führten aber auch nicht zu dem gewünschten Ziel; dagegen gelang es, den Meta-Nitrobenzaldehyd durch den Imidoäther in *m*-Nitromandelsäure überzuführen. Der *m*-Nitrobenzaldehyd wurde nach der Vorschrift von Friedländer und Henriques (*diese Berichte* XIV, 2802) hergestellt. Wird die ätherische Lösung des daraus dargestellten Cyanhydrins mit der einem Molekül entsprechenden

Menge absoluten Alkohols versetzt und mit Salzsäuregas behandelt, so scheidet sich der *salzsaure m-Nitrophenyloxyacet-Imidoäther* krystallisirt ab und wird gereinigt, indem man ihn in kleinen Portionen in mit Aether überschüttete concentrirte Kalilauge einträgt. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers den freien Imidoäther $C_6H_4.NO_2.CH.OH.C(NH)OC_2H_5$, als gelbweisse spröde Krystallkruste. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn, wobei viel verharzt, erscheint er in weissen mikroskopischen Nadeln, die sich bald gelb färben; Schmelzpunkt 84°. Salzsäuregas fällt aus der ätherischen Lösung desselben die Salzsäureverbindung in schwach gelblich gefärbten Nädelchen, die bei 129° unter Entwicklung von Chloräthyl schmelzen. Wird die Salzsäureverbindung in Wasser, oder der freie Imidoäther in verdünnte Salzsäure eingetragen, so scheidet sich allmählich der *m*-Nitromandelsäureäther in Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Petroleumäther bei 63° schmelzen; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, wenig in kaltem Petroleumäther und in Wasser. Nach dem Uebergiessen des Aethers mit concentrirtem wässrigem Ammoniak scheiden sich allmählich Prismen des *m*-Nitromandelsäureamids aus. Schon von kalter verdünnter Natronlauge wird der Aether verseift. Aus dem ätherischen Extract der angesäuerten Lösung fällt Petroläther die freie *m*-Nitromandelsäure in kleinen, glasglänzenden, schwach gelblich gefärbten Rhomboëdern, Schmelzpunkt 119—120°. Die Säure hat einen erst sauren, dann intensiv bittern Geschmack; sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether; wenig löslich in Benzol, Ligroïn und Chloroform. Aus kohlensauren Alkalien treibt sie die Kohlensäure aus, mit essigsaurem Blei giebt sie direct eine weisse Fällung. Alkoholisches Ammoniak fällt aus der ätherischen Lösung das Ammonsalz in wasserfreien Nädelchen. Die wässrige Lösung desselben wird durch Silbernitrat weiss, pulverig; durch Bleiacetat weiss, flockig; durch Eisenvitriol und Eisenchlorid weiss gefällt. Die Versuche, die *m*-Nitromandelsäure zu reduciren, haben zu keinem greifbaren Resultat geführt.

Schotten.

Beitrag zur Kenntniss der Kolbe'schen Salicylsäure-Synthese von R. Schmitt (*Journ. pr. Chem.* **81**, 397—411). Gestützt auf die Thatsache, dass phenylschwefelsaures Kali beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr fast glatt in *p*-phenolsulfosaures Kali übergeht, sprach Baumann (*diese Berichte* XI, 1910) die Ansicht aus, dass bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium zunächst phenylkohlensaures Natron entstehe, welches sich dann in höherer Temperatur in salicylsaures Natron umsetze. Das Auftreten von Dinatriumsalicylat und freiem Phenol als Endproducte der Reaction suchte er so zu erklären, dass dem Phenolnatrium beigemengtes Natriumhydroxyd

auf Natriumsalicylat wirke und dass das neben Dinatriumsalicylat entstandene Wasser phenylkohlensaures Natrium in Natriumbicarbonat und freies Phenol zerlege. Hentschel (*diese Berichte* XVI, 795) acceptirte die Annahme Baumann's von der primären Bildung des phenylkohlensauren Natriums, nahm aber weiter an, dieses Salz zersetze sich mit einem Molekül Phenolnatrium zu Dinatriumsalicylat und freiem Phenol. Dem Verfasser ist es gelungen, zu zeigen, dass Phenolnatrium durch Absorption von Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur glatt in phenylkohlensaures Natrium übergeht, dass dieses bei raschem Erhitzen glatt in das isomere salicylsaure Natrium verwandelt wird, und ferner, dass es beim Erhitzen mit einem Molekül Phenolnatrium Dinatriumsalicylat und freies Phenol liefert. Bei der bisherigen Darstellung der Salicylsäure treten diese drei Reactionen neben, resp. nach einander ein. Die Darstellung von reinem phenylkohlensauren Natrium ermöglicht dagegen, aus einem Molekül Phenolnatrium mittels Kohlensäure ein Molekül salicylsaures Natrium herzustellen. Das phenylkohlensaure Natrium stellte der Verfasser im Kleinen dar, indem er trocknes, vollkommen reines Phenolnatrium in einem Glascylinder, in dessen beiden Enden Glaskappen luftdicht eingeschliffen waren, welche in Röhren mit Glashähnen ausliefen, mit Kohlensäure sättigte, so zwar, dass die letztere, aus einem Kipp'schen Apparat entwickelt und gut getrocknet, anfangs durch den Cylinder strich, dann nach Vertreibung der Luft durch Schliessen des einen Hahnes unter dem Drucke des Kipp'schen Apparats stand. Die Wägung des Cylinders vor und nach der Absorption, welche letztere je nach der Menge des Salzes zwei bis vier Wochen dauerte, zeigte, dass 1 Molekül Natriumphenylat genau 1 Molekül Kohlensäure aufgenommen hatte. Das phenylkohlensaure Natrium ist ein weisses, dem Phenolnatrium sehr ähnliches Pulver, ohne dessen stark hygroskopische Eigenschaften zu haben. Durch Wasser wird es in Kohlensäure, Natriumbicarbonat, Phenol und Phenolnatrium zerlegt. Versetzt man das Salz mit absolutem Alkohol, so wird keine Kohlensäure frei; die Masse erwärmt sich, ohne sich zu lösen. Erwärmt man das Salz allmählich bis auf 120°, so entwickelt sich sehr bald Kohlensäure, und als Rückstand bleibt fast reines Phenolnatrium; erhitzt man aber rasch auf 180—200°, so entweicht wenig Kohlensäure und wenig Phenol; der Rückstand enthält neben Phenolnatrium desto mehr salicylsaures Natrium, je rascher die Erhitzung vorgenommen war. Bei mehrstündigem Erhitzen des phenylkohlensauren Natriums in zugeschmolzener Röhre auf 120—130° ist die Umsetzung in Natriumsalicylat eine vollkommen glatte. Mit Phenolnatrium im Wasserstoffstrom längere Zeit auf 180—190° erhitzt, geht das Carbonat ziemlich glatt in Phenol und Dinatriumsalicylat über. Zur Darstellung des phenylkohlensauren Natriums im grösseren Maassstabe wird Phenolnatrium in

einem Autoclaven unter Abkühlung mit der nöthigen Menge Kohlensäure gesättigt. Diese Menge lässt sich leicht bestimmen, sobald man die Capacität des Pumpenstiefels kennt und das Schwungrad der Pumpe mit einem Tourzähler versehen ist. Oder man verfährt so, dass man in eine schmiedeeiserne, auf 100 Atmosphären geprüfte Birne das Phenolnatrium bringt, rasch die nöthige Menge fester Kohlensäure zuschüttet und dann den Apparat hermetisch abschliesst. Autoclav oder Birne werden dann mehrere Stunden auf 120—130° erhitzt. Aus 199 g Phenolnatrium wurden in einer Operation 228 statt der berechneten 232 g Salicylsäure erhalten. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure von Richard Anschütz (*Ann.* 228, 308—321). Nach Besprechung der dasselbe Thema behandelnden Arbeiten theilt Verfasser die eigenen Versuche mit. Ein Gemisch gleicher Aequivalente Phosphorpentachlorid und trockener Salicylsäure wurde nach Aufhören der Salzsäureentwickelung unter vermindertem Druck fractionirt; es ging wenig Phosphoroxychlorid und darnach unter 11 mm Druck bei 168° eine wasserhelle Flüssigkeit über (der Rückstand im Kolben war relativ gering), welche die Dichte $d_4^{20} = 1.55413$ zeigte, in Wasser gelöst und dann gekocht Salicyl-, Phosphor- und Salzsäure lieferte, unter Atmosphärendruck grösstentheils unzersetzt bei 285—295° überging und als *o*-Chlorcarbonylphenylorthophosphorsäuredichlorid, $Cl.CO.C_6H_4.OPOCl_2$, bezeichnet wird. Es ist identisch mit Couper's Trichlorophosphate de salicyle (*Ann.* 109, 369) und bildet beim schnellen Destilliren über 300° oder beim Erhitzen mit 1 Aequivalent wasserfreier Oxalsäure eine bei 181° unter 11 mm Druck siedende, bei 89° schmelzende, farblose Substanz $C_7H_4ClPO_4$ (Couper's Monochlorphosphate de salicyle, vielleicht *o*-Chlorcarbonylphenylmetaphosphorsäureäther, $Cl.CO.C_6H_4.PO_3$), welche sich durch Anziehung von Wasser unter Wasserabspaltung in einen zerfliesslichen, bei 145° schmelzenden Körper $C_7H_5PO_5$ (vielleicht *o*-Carboxylphenylmetaphosphorsäureäther, $CO_2H.C_6H_4.PO_3$) verwandelt. Gabriel.

Untersuchungen über gechlorte Chinone und Hydrochinone von M. Niemeyer (*Ann.* 228, 322—339). Während sich nach Hedebrand (*diese Berichte* XV, 1973) Benzochinon mit *o*- und *p*-, nicht mit *m*-Nitranilin verbindet, vereinigen sich die gechlorten Chinone umgekehrt nur mit *m*-Nitranilin. Die gechlorten Hydrochinone verhalten sich dagegen wie das Hydrochinon, addiren meist 2 Moleküle Anilin resp. Toluidin, nur Tetrachlorhydrochinon vermag nur 1 Molekül Base zu fixiren. Verfasser beschreibt ferner die Anilidochlorchinone. 1) Gechlorte Chinone und *m*-Nitranilin. Die Componenten vereinigen sich beim Stehen der benzolischen Lösung,

sind dunkelgrüne, fast schwarze Krystalle, meist ohne Zersetzung mit Benzol umkrystallisirbar, schmelzen zwischen 110—112° und zerfallen durch Wasser, Alkohol und Essigsäure. Monochlorchinon-*m*-nitranilin, $C_6H_3ClO_2 . (C_6H_4NO_2 . NH_2)_2$, bildet büschelförmige, *α*-Dichlorchinon-*m*-nitranilin, $C_6H_2Cl_2O_2 . (C_6H_4NO_2 . NH_2)_2$ (Schmelzp. 110°), compacte, *β*-Dichlorchinon-*m*-nitranilin, $C_6H_2Cl_2O_2(C_6H_4 . NH_2 . NO_2)_2$ (Schmp. 112°) und Trichlorchinon-*m*-nitranilin, $C_6HCl_3O_2 . (C_6H_4NO_2NH_2)_2$ (Schmp. 108°) prismatische, Tetrachlorchinon-*m*-nitranilin, $C_6Cl_4O_2 . (C_6H_4NO_2NH_2)_2$, fast schwarze Krystalle. 2) Die Verbindungen der gechlorten Hydrochinone mit Anilin entstehen in heisser wässriger oder benzolischer Lösung und werden mit Ausnahme des Tetrachlorhydrochinonderivates durch Umkrystallisiren aus Benzol nicht zersetzt. Monochlorhydrochinondianilin tritt in glänzenden, bei 92° schmelzenden, Monochlorhydrochinondi-*p*-toluidin in ebensolchen, bei 90° schmelzenden Blättchen, *α*-Dichlorhydrochinondianilin in dicken, bei 112—113° schmelzenden Tafeln, *α*-Dichlorchinondi-*p*-toluidin in langen, bei 114—115° schmelzenden Nadeln oder Blättchen auf. *β*-Dichlorhydrochinanilin (?) ist ölförmig, das *p*-Toluidinderivat schmilzt bei 72—73°. Trichlorhydrochinonmono- resp. dianilin bilden bei 60° schmelzende Nadeln resp. bei 67° schmelzende rhombische Tafeln. Tetrachlorhydrochinonmonoanilin erhält man in glänzenden Tafeln vom Schmp. 115°. 3) Anilinderivate gechlorter Chinone (letztere tauschen Wasserstoff leichter als Chlor gegen Anilinreste aus; die Monoanilide sind sämmtlich tiefblau). Monochlorchinon liefert das nämliche Dianilidochinon, $C_6H_2O_2(NHC_6H_5)_2$, wie Chinon. *α*-Dichlorchinon giebt ein Mono- und ein Dianilidoderivat (neben *α*-Dichlorhydrochinon) in Blättchen vom Schmp. 180° resp. 290°. Aus *β*-Dichlorchinon erhält man Monoanilido-*β*-dichlorchinon in Blättchen vom Schmp. 154° und ein Dianilidochlorchinon in braunen, bei 262° schmelzenden Schuppen. Aus Trichlorchinon wird ein Monanilidotri- und ein Dianilidodichlorchinon gewonnen; letzteres ist mit dem aus Tetrachlorchinon gewonnenen Körper identisch, ersteres bildet glänzende, bei 200° sublimirende Blättchen. Wie mit Anilin können mit *o*- und *p*-Toluidin und den 3 Nitranilinen die entsprechenden Substanzen erhalten werden.

Gabriel.

Ueber Ammoniakderivate des Benzils von M. Henins (*Ann.* **228**, 339—355). Verfasser hat die Zusammensetzung von Laurent's Imabenzil, Benzilimid und Benzilam studirt und ihre Darstellungsweise ausgearbeitet. Imabenzil, $C_{42}H_{32}N_2O_4$, entsteht am besten (zu 80—90 pCt.) durch Vermischen einer heissen, concentrirten, alkoholischen Lösung von Benzil mit dem mehrfachen Volumen 50-pro-

centigen Ammoniaks; man lässt einige Zeit stehen, filtrirt, wäscht zur Entfernung von Benzamid resp. Benzilimid und Benzilam mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether aus. Imabenzil ist ein weisses, bei 158—170° unter Zersetzung schmelzendes Pulver, giebt beim Schmelzen wesentlich Benzaldehyd, Benzilimid und Benzilam, mit Alkohol bei 140° Benzilimid (daneben Benzilam und Benzil), geht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid glatt in Benzil über, liefert durch alkoholisches Kali je nach den Bedingungen wechselnde Mengen von Benzilimid, Benzilam, Benzil, Benzoësäure und durch concentrirte Schwefelsäure Bittermandelöl, Benzilam, Benzil. Durch Salpetersäure (spec. Gew. 1.48) erhält man neben einer leichter löslichen Verbindung gelbe, bei 275—280° schmelzende Nadeln eines Nitroproductes, dessen Analysen auf die Formel $C_{42}H_{28}(NO_2)_4N_2O_4$ deuten; doch liegt vielleicht ein Dinitrobenzilam vor, da die nämliche Verbindung auch als Benzilam erhältlich ist. Benzilimid, $C_{42}H_{32}N_2O$, entsteht am besten durch dreistündiges Erhitzen von Benzil mit alkoholischem Ammoniak auf 100°, bildet asbestartige, bei 137—139° schmelzende Nadeln, wird durch Essigsäureanhydrid oder concentrirte Schwefelsäure in Benzilam verwandelt und hat nach Japp die Formel $C_{21}H_{17}NO_2$. Benzilam (nach Japp $C_{21}H_{15}NO$) wird zweckmässig aus Imabenzil durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure gewonnen, krystallisirt in gelblichen, bei 113—114° schmelzenden Prismen und giebt mit Salpetersäure die beiden auch aus Imabenzil erhältlichen Verbindungen und zwar hauptsächlich die leichter lösliche, welche als Mononitroderivat des Benzilams anzusprechen ist und in kleinen, bei 178—182° schmelzenden Spiessen oder Nadeln krystallisirt. Gabriel.

Ueber künstliche Harnsäure und Methylharnsäure von J. Horbaczewski (*Monatsh. f. Chem.* 6, 356—362). Die künstliche Darstellung von Harnsäure durch Zusammenschmelzen von Glycocoll mit (der 7—15fachen Menge) Harnstoff ist vom Verfasser bereits in *diesen Berichten* XV, 2678 mitgetheilt. Man nimmt die Operation zweckmässig mit jedesmal nur 0.1—0.2 g Glycocoll in einer schiefgehaltenen Eprouvette über einer Bunsenflamme vor. Aus 1 g Glycocoll wurden 50—150 mg rohe Harnsäure erhalten. In analoger Weise und mit gleicher Ausbeute wurde aus Sarkosin (Methylglycocoll) in kleinen Portionen (0.1—0.2 g) und der 5—10fachen Harnstoffmenge Methylharnsäure bereitet und analog wie Harnsäure (l. c.) isolirt; sie ist anscheinend identisch mit Hill's Methylharnsäure (*diese Berichte* IX, 370), krystallisirt in perlmutterglänzenden Nadeln oder rhombischen Blättchen, löst sich leicht in Lauge und siedendem Wasser, schwer in verdünnten Säuren, Alkohol und Aether, giebt die Murexidreaction und verhält sich anscheinend wie Hill's Säure gegen gesättigte Salzsäure bei 170°. Gabriel.

Ueber Diamidooxymethyltriphenylmethan von G. Mazzara und G. Possetto (*Gazz. chim.* XV, 57, 59). In analoger Weise wie die Darstellung des Diamidotriphenylmethans (*diese Berichte* XVIII, Ref. 334) erhielten die Verfasser bei Anwendung von Anisaldehyd Diamidooxymethyltriphenylmethan, welches durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure und Fällen mit Ammoniak gereinigt bei 80° schmolz. In Toluol gelöst scheidet sich beim Verdampfen eine krystallinische Kruste vom Schmelzpunkt 65° und der Zusammensetzung $(C_6H_4NH_2)_2, C_6H_4OCH_3, HC + C_6H_5 . CH_3$ ab. Donnstedt.

Ueber ein neues Bibromfurfuran von F. Canzoneri und V. Oliveri (*Atti d. Acc. d. Linc. Rendic.* I, 335—336). Durch Destillation des monobrombrenzschleimsauren Ammoniums im Ammoniakstrom haben die Verfasser Monobrombrenzschleimamid vom Schmelzpunkt 146° erhalten. Durch Destillation von 1 Theil Bibrombrenzschleimsäure mit 2 Theilen Kalkhydrat aus dem Metallbade bei ca. 200° haben die Verfasser ein Bibromfurfuran vom Siedepunkt 165—167° erhalten, welches als isomer dem von Hill u. Hartshorn (*diese Berichte* XVIII, 448) dargestellten und von folgender Constitutionsformel angenommen wird.

$$\begin{array}{l} Br\,C = C\,H \\ \quad\;\; | \qquad\quad :O. \\ Br\,C = C\,H \end{array}$$

Donnstedt.

Untersuchungen über die Amidosäuren, welche bei der Zersetzung der Eiweissstoffe durch Salzsäure und durch Barytwasser entstehen von E. Schulze, unter Betheiligung von J. Barbieri und E. Bosshard (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 63—126). Weitere Ausführung und Ergänzung zu früheren Mittheilungen (*diese Berichte* XIV, 1785, XVI, 1711, XVII, 1610, *Journ. f. pr. Chem.* [2] 27, 337). Als Ausgangsmaterial diente hauptsächlich Globulinsubstanz aus Kürbissamen und aus Lupinen, in einigen Versuchen Caseïn und Leim. Die grob zerkleinerten Kürbissamen wurden in Petroleumäther macerirt, die Samenschalen abgesiebt und die sich am Boden absetzenden Proteïnkörner mit Aether gewaschen, in sehr verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung mit Essigsäure gefällt und der erhaltene Niederschlag mit Wasser, verdünntem Weingeist, starkem Weingeist und mit Aether gewaschen (vergl. Grübler, *diese Berichte* XIV, 543). Die Globulinsubstanz der Lupinen, von Ritthausen als »Conglutin« bezeichnet, wurde nach dessen Vorschrift (Die Eiweisskörper der Getreidearten u. s. w., S. 189) in ähnlicher Weise dargestellt. Die durch Erhitzen des Kürbisglobulin mit Salzsäure und Zinnchlorür nach Hlasiwetz und Habermann (*diese Berichte* V, 800) neben Asparaginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin und Leucin in geringer Menge erhaltene Phenylamidopropionsäure wurde

durch fractionirte Fällung mit Kupferacetat von Leucin getrennt (durch Fällung mit Quecksilberoxydnitrat gelang die Trennung auch ziemlich gut). Diese Säure, welche früher vom Verfasser in Lupinenkeimlingen präformirt gefunden wurde, giebt die Millon'sche Probe nicht; sie ist nicht ganz identisch mit der von E. Erlenmeyer und A. Lipp (*diese Berichte* XV, 1006, *Ann. chem.* 219, 194) dargestellten Phenyl-α-Amidopropionsäure (Phenylalanin), denn sie zersetzt sich bei 275—280°, jene bei 263—265°, ihre Kupferverbindung ist wasserfrei, die jener enthält 2 Moleküle Wasser[1]), über Schwefelsäure entweichend, sie ist optisch wirksam ($\alpha_D = -35.3°$), jene scheint inactiv; ihr Phenyllactimid schmilzt bei 280°, das jener bei 290—291°. Da das Tyrosin nach Erlenmeyer und Lipp als Hydroxyphenyl-α-amidopropionsäure aufzufassen ist, könnte man es für die Muttersubstanz der Phenylamidopropionsäure halten; es liefert aber, wie der Versuch lehrte, bei der Behandlung mit Salzsäure und Zinnchlorür keine derartige Säure. Nach dem Ausfall der Stickstoffbestimmungen, für welche das Verfahren von Kjeldahl benutzt wurde, scheinen unter den Zersetzungsproducten keine Homologe des Leucin aufzutreten. Die Zersetzung des Conglutin durch verdünnte Schwefelsäure ist von Ritthausen (l. c.) studirt worden. Verfasser erhielt durch Salzsäure und Zinnchlorür nach dem Verfahren von Hlasiwetz und Habermann aus dem Conglutin ca. 6 pCt. Glutaminsäure. Später verfuhr er folgendermassen: Die von der Salzsäure befreite Flüssigkeit wurde bis zum Auskrystallisiren des Tyrosins eingedampft, dasselbe wurde abfiltrirt und bei weiterem Eindunsten eine Krystallisation, hauptsächlich aus Leucin bestehend, erhalten. Das Filtrat davon wurde mit Baryumcarbonat gesättigt, durch weitere Concentration das Leucin grösstentheils entfernt, durch Erhitzen mit Barythydrat das Ammoniak ausgetrieben und dann durch Zusatz von Weingeist ein Theil des glutaminsauren und asparaginsauren Baryums in syrupöser Form niedergeschlagen. Das Filtrat lieferte beim Eindampfen noch eine leucinhaltige Ausscheidung, die Mutterlauge auf Zusatz von Weingeist den Rest der Barytsalze, welcher mit dem ersten Theil vereinigt und aus wässeriger Lösung noch einmal mit Weingeist niedergeschlagen oder auch mit verdünntem Weingeist ausgekocht wurde. Nach Entfernung des Baryt durch Schwefelsäure lieferte die eingedampfte, mit concentrirter Salzsäure versetzte Lösung Krystalle von salzsaurer Glutaminsäure, die Mutterlauge nach Entfernung der Salzsäure durch Silberoxyd, Sättigen mit Kupferoxydhydrat und Zusatz kleiner Mengen Bleiessig einen Niederschlag von asparaginsaurem Blei. So wurde in 2 Versuchen aus dem Conglutin 1.9 resp. 2.4 pCt. Tyrosin, 16.0 resp.

[1]) Ammoniak verringert die specifische Drehung, Salzsäure hebt dieselbe auf.

14.5 pCt. Rohleucin, 9 resp. 13 pCt. Glutaminsäure und ca. 1.5 pCt. Aspagarinsäure erhalten; daneben fand sich wahrscheinlich Phenylamidopropionsäure. Das so erhaltene Tyrosin, nach Hlasiwetz und Habermann gereinigt, löste sich bei 20° in 2094 resp. 1944 Theilen Wasser; die specifische Drehung betrug in Salzsäure 4 pCt. $\alpha_D = -15.6^0$, in Salzsäure 21 pCt. $= -8.48^0$. Das reine Leucin, aus dem Rohleucin der ersten Krystallisationen durch Umkrystallisiren aus verdünntem ammoniakhaltigem Weingeist, Lösen in heissem Wasser, Ausfällung durch Sättigung mit Kupferoxydhydrat u. s. w. erhalten, löste sich in 41 resp. 37 Theilen, Wasser von 22° besass in Salzsäure 19 resp. 15 pCt. die specifische Drehung $\alpha_D = +17.3^0$. Die Glutaminsäure, aus der salzsauren Verbindung abgeschieden, krystallisirte in rhombischen Tetraëdern, die aus dem Kupfersalz in kleinen glänzenden Blättchen; die specifische Drehung in 15 pCt. Salzsäure betrug $\alpha_D = +31.7^0$. Zum Vergleich wurde das Conglutin nach Schützenberger (*diese Berichte* VII, 1646, VIII, 182, 185. 643, 826) im verschlossenen Gefäss mit 3 Theilen Baryumhydrat und 4 Theilen Wasser 4 Tage lang auf 150—160° erhitzt. So wurde aus dem Conglutin 2.4 pCt. Tyrosin, 14.2 pCt. Rohleucin, 7 bis ca. 12 pCt. Glutaminsäure und sehr wahrscheinlich Phenylamidopropionsäure erhalten, Asparaginsäure liess sich nicht nachweisen. Die Zersetzungsproducte waren sämmtlich optisch inactiv. Das durch Baryumhydrat gebildete Tyrosin, gereinigt durch Ausfällen aus der salzsauren Lösung mit Natriumacetat, aus der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure u. s. w., löste sich in 3458 Theilen Wasser bei 21—22° resp. in 3200 Theilen bei 17.5°. Das gereinigte Leucin löste sich in 96.7 Theilen Wasser von 17—18°. Seine Kupferverbindung war sehr schwer löslich. Die Glutaminsäure, in kleinen Blättchen krystallisirend, bedurfte 45 Theile Wasser von 19—20° zur Lösung; das Kupfersalz krystallisirte mit 3 Molekülen Wasser. Casein, mit Salzsäure und Zinnchlorür behandelt, lieferte anscheinend wenig Amidopropionsäure, ebenso Gelatine, ersteres daneben viel Glutaminsäure, letztere Leucin und Glycocoll.

Hörter.

Beitrag zur Kenntniss des aus Chinarinden darstellbaren sogenannten Fettes oder Wachses von O. Hesse (*Ann.* 228, 288 bis 298). 20—25 kg Chinarinden wurden mit Petroläther extrahirt, das Extract in alkoholischer Lösung von Chlorophyll (wenn Ast- und Zweigrinden vorlagen) befreit, von einem (bei Cuprearinden) im wesentlichen aus Kautschuck bestehenden Rückstand resp. von einem grünlich gelben Harz abfiltrirt, und die beim Erkalten der heissalkoholischen Auszüge abgeschiedenen Flocken entfernt. Beim Eindunsten der alkoholischen Lösungen (40—60°) traten erst Harze und dann grosse, blättrige oder nadelförmige Krystalle auf. Letztere werden Cinchol resp. Cupreol genannt und sind isomer mit Quebrachol, das selbst

in kleiner Menge in der Zweigrinde von Cinchona Calisaya vorkommt. Cupreol, $C_{20}H_{34}O + H_2O$, ist zu 0.002—0.005 pCt aus Cuprearinden, und neben Cinchol aus Cinchona offic. und C. Calisaya var. Schukrafft zu erhalten. Es wurde durch Ueberführung in den Essigäther (mittelst Acetanhydrid bei 80°) gereinigt, krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in atlasglänzenden, bald mattglänzend werdenden Blättchen, löst sich leicht in Chloroform, heissem Alkohol und Aether, schwieriger in Petroläther, nicht in Wasser, schmilzt bei 140°, ist anscheinend unverändert flüchtig im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom, wird in Chloroformlösung mit Schwefelsäure (1.76) blutroth, hat in nämlicher Lösung die Drehung $(\alpha)_D = -37.5^0$ und wird im Exsiccator wasserfrei. Die Acetylverbindung $C_{20}H_{33}O(C_2H_3O)$ bildet Blättchen vom Schmelzpunkt 126°, ist leicht in Chloroform und Aether, ziemlich in heissem, schwer in kaltem Alkohol löslich; der Propionyläther schmilzt bei 111° und ist dem vorigen ähnlich. Cinchol, $C_{20}H_{34}O + H_2O$, findet sich in allen ächten Chinarinden, nicht in Cuprearinden, in Ledgerianarinden bis zu 0.03 pCt., krystallisirt aus Alkohol in langgestreckten Blättchen, wird bei 100° oder im Exsiccator wasserfrei, schmilzt dann bei 139°, hat in Chloroformlösung das Drehungsvermögen $(\alpha)_D = -34.3^0$, und ist sonst dem Cupreol gleich; sein Acetester bildet Nadeln, schmilzt bei 124°, ist wenig in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Chloroform löslich, und hat das Drehungsvermögen $(\alpha)_D = -41.7^0$ in Chloroformlösung; der Propionylester schmilzt bei 110° und ist mikrokrystallinisch. — Cinchol und Cupreol gehören zu den Cholesterinen, denen auch das Phytosterin angehört; der Essigäther des letzteren $C_{26}H_{43}O(C_2H_3O)$ wurde als eine bei 120° schmelzende, in atlasglänzenden Blättchen krystallisirende, den genannten Essigäthern ähnliche Substanz befunden. — Hiernach ergiebt sich, dass das von Lauber und Anderen aus Chinarinden dargestellte Fett oder Wachs hauptsächlich nur aus Cinchol bestehen konnte. Verfasser konnte in originalem, von Remer (1859, 1862) bereitetem Cinchocerotin beträchtliche Mengen Cinchols nachweisen; letzteres ist demnach auch in Helms' (1883) Cinchocerotin anzunehmen. Liebermann's Oxychinoterpen (*diese Berichte* XVII, 871) scheint gleichfalls Cinchol zu sein.

Gabriel.

Notiz über Opionin von O. Hesse (*Ann.* 228, 299 — 300). Opionin nennt Verfasser eine Substanz, welche entsteht, wenn man die Lösung, welche bei Behandlung des Smirnaer Opiums mit überschüssiger Kalkmilch entsteht, mit Essigsäure übersättigt und eindampft. Der ausgeschiedenen Masse wird das Opionin durch Ammoniak entzogen, stellt nach der Reinigung concentrisch gruppirte, bei 227° schmelzende, anscheinend stickstofffreie Nadeln dar, und geht durch Kalischmelze in Opionylsäure, derbe, bei 126° schmelzende Prismen über.

Gabriel.

Beitrag zum Studium der Alkaloïde von Oechsner de Coninck (*Bull. soc. chim.* 48, 236—247). Vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung der früher über diesen Gegenstand veröffentlichten Untersuchungen (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 385).

3) Chinolinbasen. Dieselben werden, wie Williams gefunden hat, durch Natrium polymerisirt, ihre Chlorplatinate bleiben, wie bereits erwähnt (*diese Berichte* XVI, 2682), beim Kochen mit Wasser unverändert. Schwefelkohlenstoff wirkt sehr schwach auf Chinolin ein, erst nach 2—3 Tagen entsteht eine sehr geringe Quantität durchsichtiger Krystalle.

4) Coniin. Schwefelkohlenstoff reagirt lebhaft auf die Base, ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff bildet sich eine dicke, gelbbraune, unangenehm riechende Flüssigkeit. Das Chlorplatinat des reinen Coniins wird durch kochendes Wasser unvollständig zersetzt, während das Platindoppelsalz des käuflichen (Methylconiin enthaltenden) Coniins eine völlige Veränderung erleidet; es treten jedoch nicht die beiden Phasen der Anderson'schen Reaction auf. Beim Lösen des Platinsalzes der unreinen Base scheidet sich ein rothes Oel ab, das vom Wasser erst beim Erwärmen aufgenommen wird und in der Kälte zu einer harzartigen Masse erstarrt.

5) Nicotin. Schwefelkohlenstoff übt auf dasselbe keine Wirkung aus; das Chlorplatinat wird durch kochendes Wasser nicht zersetzt. Durch rothes Quecksilberoxyd wird die Base, wie Etard gezeigt hat, oxydirt (*diese Berichte* XVII, Ref. 26), während β-Lutidin (aus Brucin) und α-Collidin (aus Cinchonin) von diesem Agens nicht angegriffen werden.

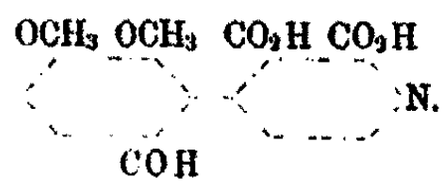
Im Anschluss an diese Ergebnisse seiner Versuche fasst Verfasser die Eigenschaften der Pyridinbasen, der Alkaloïde und Chinolinbasen und ihr Verhalten gegen chemische Agentien zusammen und fügt daran einige Bemerkungen über die Natur der bei der Destillation der Ammoniumjodide der Pyridinbasen mit Kaliumhydrat sich bildenden harzartigen Masse (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 489). Ferner führt er an, dass neben dem stechenden Geruche, der bei diesem Processe auftritt (Hofmann, *diese Berichte* XIV, 1497) ein rother Farbstoff entsteht, der sich deutlich zu erkennen giebt, wenn man das Reactionsproduct in angesäuertes Wasser giebt. Die Bildung dieser Farbe kann neben der Entwickelung des heftig riechenden Dampfes zum Nachweis kleiner Quantitäten der Pyridinbasen dienen. Am Schlusse vorliegender Arbeit erwähnt Verfasser das Verhalten des Piperidins, des Coniins und Nicotins gegen Natrium. Das Piperidin scheint weder in der Kälte noch in der Wärme durch dieses Metall polymerisirt zu werden. Käufliches Coniin wird in eine gelbe, krystallinische, in Wasser leicht lösliche und durch dasselbe nicht veränderliche Substanz verwandelt. Reines Coniin wird gleichfalls durch Natrium in eine krystallisirte

Verbindung übergeführt, welche aber gegen Wasser nicht widerstandsfähig ist, es wird nämlich Coniin regenerirt. Dieses verschiedene Verhalten kann vielleicht zur Unterscheidung des reinen und unreinen Coniins dienen. Wird Nicotin der Einwirkung des Natriums preisgegeben, so entsteht nach mehreren Wochen eine feste Materie, über welcher sich eine zähe Substanz befindet; mit Wasser in Berührung gebracht erhält man ein Oel, welches die Charaktere des Nicotins zeigt.

Ruhemann.

Untersuchungen über Papaverin. I. von Guido Goldschmiedt (*Monatsh. f. Chem.* **6**, 372—403). 30 g fein gepulvertes Papaverin (Schmp. 147°) wurden mit 1 L Wasser übergossen, kochend mit 200 g Kaliumpermanganat in 3—4 L Wasser allmählich versetzt und unter Einleiten von Kohlensäure bis zur Entfärbung gekocht. Man filtrirt und vereinigt mit dem Filtrat die wässerigen Auskochungen des Manganniederschlages. Letzterem kann darnach durch Extraction mit siedendem Alkohol das unveränderte Papaverin entzogen werden. Die wässerige Lösung wird verdunstet, der gepulverte Salzrückstand wiederholt mit siedendem Alkohol erschöpft, der Auszug verdunstet, mit Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, so lange dadurch Ausscheidung (a) erfolgt; letztere lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser, verdünntem und absolutem Alkohol und Aether in eine bei 180° (A) und eine unter Schäumen bei 233° schmelzende (B) Säure zerlegen. Das Filtrat von (a) wird mehrfach mit Aether und nach starkem Concentriren mit Alkohol erschöpft; selbiger nimmt eine bei 180° unter Schäumen schmelzende Substanz (C) auf, während die mit Alkohol extrahirte Salzmasse mit der zur Bindung des darin enthaltenen Kaliums nöthigen Menge Schwefelsäure versetzt und dann erwärmt wird; dabei scheidet sich eine mit (B) identische Säure ab; aus dem Filtrat von dieser Säure wird das Kaliumsulfat durch Alkohol und nach Verjagen des letzteren mit Kupfersulfat eine Fällung abgeschieden, welche, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, Oxalsäure und eine bei 249° schmelzende Säure (D) ergiebt. Als Oxydationsproduct tritt ferner Ammoniak auf. — Die Säure (A) erwies sich als Veratrumsäure (Protocatechudimethyläthersäure), $C_9H_{10}O_4$, (C) ist Hemipinsäure, $C_6H_2(CO_2H)_2(OCH_3)_2$, (D) ist α-Pyridintricarbonsäure, $C_8H_5NO_6$; (B) endlich stellt eine neue, zweibasische Säure, Papaverinsäure, $C_{18}H_{13}NO_7$, dar. Letztere ist ein krystallinisches Pulver (unter dem Mikroskop rechtwinklig begrenzte Tafeln), löst sich nicht allzuviel in heissem, sehr schwer in kaltem Wasser und den üblichen Lösungsmitteln auf; gute Lösungsmittel sind verdünnter Weingeist, Eisessig, Amylalkohol und salzsäurehaltiges Wasser. Die Säure löst sich in kalter Schwefelsäure mit rothgelber, beim Erwärmen dunkelrother Färbung und giebt mit Kupfer-, Blei-

und Silbersalz Fällungen. Salze: $C_{16}H_{11}NO_7K_2 + 2^1/_2H_2O$, farblose Blättchen, $C_{16}H_{12}NO_7K$, kleine Nadeln; $C_{16}H_{11}NO_7Ca + 1^1/_2$ (?) H_2O und $C_{16}H_{11}NO_7Ba$, krystallinische Pulver; $C_{16}H_{11}NO_7cu_3(OH) + 3H_2O$, hellblaue Nadeln, welche bei 130° $2^1/_2$ Moleküle Wasser verlieren und pistaciengrün werden; $C_{16}H_{11}NO_7Ag_2 + 2^1/_2H_2O$, seideglänzende Nädelchen, verliert bei 100° 2 Moleküle Wasser; $C_{16}H_{12}NO_7Ag + C_{16}H_{13}NO_7$, aus der freien Säure bereitet, bildet gelbe Nadeln und Tafeln; $C_{16}H_{13}NO_7 . HCl$ stellt orangerothe, $C_{16}H_{13}NO_7 . HCl + 2^1/_2H_2O$ gelbe Krystalle dar, welche, erhitzt, Papaverinsäure hinterlassen. Mononitropapaverinsäure, $C_{16}H_{12}(NO_2)NO_7 + H_2O$, entsteht, wenn man Papaverinsäure mit Salpetrigsäure enthaltendem Eisessig am Rückflusskühler kocht, die rothe Lösung abdestillirt, den schwarzen Rückstand mit Wasser auskocht, den Auszug mit Thierkohle entfärbt und krystallisiren lässt; sie bildet schwach gelbe, bei 215° unter Schäumen schmelzende, radial angeordnete Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Eisessig und kochendem Wasser und wird bei 125° wasserfrei; $C_{16}H_{10}(NO_2)NO_7Ag_2$ ist ein fast weisses Krystallpulver. Bei der Darstellung der Nitrosäure wurden 2 Nebenproducte, nämlich eine bei 122° schmelzende, gelbe, sublimirbare und eine bei 245—246° schmelzende, rothe Substanz [$C_{14}H_9NO_7 + {}^1/_2$ (?) H_2O] beobachtet. Bei 235° zerfällt die Papaverinsäure in Kohlensäure und Pyropapaverinsäure, $C_{15}H_{13}NO_5$; letztere krystallisirt aus wässerigem Alkohol in Blättchen, welche bei 225° sintern, bei 230° schmelzen und ein schwer lösliches Silbersalz $C_{15}H_{12}NO_5Ag$ liefern. Bei der Kalischmelze wurde Protocatechusäure aus Papaverinsäure gewonnen. — Im Ganzen ergaben sich bei der Oxydation des Papaverins circa 50 pCt. an krystallisirten Producten. — Verfasser betrachtet die Papaverinsäure als primäres Oxydationsproduct des Alkaloïdes, glaubt, dass erst aus ihr Veratrum- resp. Hemipin- einerseits, α-Pyridintricarbonsäure andererseits entstehen und giebt darnach der Papaverinsäure vorläufig die Formel:



Gabriel.

Physiologische Chemie.

Ueber Aseptol (o-Phenolsulfosäure) von E. Serrant (*Compt. rend.* 100, 1465—1466). *o*-Phenolsulfosäure besitzt nach dem Verfasser eine dreifach grössere antiseptische Wirkung als das Phenol und ist unschädlicher als Phenol. Gabriel.

Zur Kenntniss der linksdrehenden Oxybuttersäure von R. Külz (*Arch. f. exper. Pathol.* 18, 291—295). Die Oxybuttersäure des diabetischen Urins (Minkowski und Külz, *diese Berichte* XVII, 334, 534, 535), durch Vergähren des Zuckers, Neutralisiren mit Natriumhydrat, Eindampfen zum Syrup, Extrahiren mit 3 Volumen Alkohol 95 pCt., Abdampfen des Alkohols aus dem erhaltenen Extract, Waschen mit Aether, Uebersättigen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether dargestellt, lieferte beim Erhitzen für sich in trockenem Luftstrom auf 120—130° oder mit Schwefelsäure (10 pCt.) ein krystallinisch erstarrendes, optisch inactives Destillat, welches nach Schmelzpunkt (71°) und Zusammensetzung sich als α-Crotonsäure erwies. Dieselbe Crotonsäure liefert synthetische β-Oxybuttersäure (Wislicenus, *Ann.* 149, 205), Külz bezeichnet daher die Säure des diabetischen Urins als active β-Oxybuttersäure und bezweifelt, ob Stadelmann wirklich, wie er annimmt (*diese Berichte* XVII, 180) β-Crotonsäure daraus erhielt. Herter.

Zur Weyl'schen Kreatininreaction von E. Salkowski (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 127—128). Die grünliche Färbung, welche entsteht, wenn die mit Natriumhydrat und Nitroprussidnatrium versetzte Kreatininlösung mit Essigsäure gekocht wird (*diese Berichte* XIII, 822), beruht, wie Krukenberg (*Verhandl. d. physik.-med. Ges.*, Würzburg 1884) bemerkt, auf der Bildung von Berlinerblau. Herter.

Einige die Fettresorption im Dünndarme betreffende Bemerkungen von Th. Zawarykin (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 35, 145 bis 157). Zawarykin vertheidigt seine Anschauung, dass die Fettresorption im Dünndarm durch die Thätigkeit der amoeboiden Lymphzellen erfolgt, gegen Schäfer und Wiemer (*diese Berichte* XVII, 381) und betont die Unterschiede zwischen seinen und Watney's Beobachtungen (*Philosoph. transact.* 166, II, *Quarterl. jl. of micsc.* 1877, 213). Herter.

Ueber Absorbirung des Fettes durch Erwachsene und Kinder während fieberhafter und fieberfreier Erkrankungen von W. Tschernoff (*Arch. f. pathol. Anat.* 98, 231—293). Die Resultate

der auf Veranlassung von Manasseïn unternommenen Untersuchung sind zum Theil bereits mitgetheilt in *Wratsch* 1882, No. 26. Uffelmann fand bei einem Kinde von 8 Monat während einer fieberhaften Bronchitis die Fettresorption herabgesetzt; von Hoesslin (*diese Berichte* XV, 3094) beobachtete dagegen bei Typhus abdominalis eine verhältnissmässig recht gute Verdauung des Fettes. Verfasser machte Ernährungsversuche mit Milch und Brod an Hunden und an Menschen. Während nun von früheren Autoren meist das ganze Aetherextract der Faeces als der Resorption entgangenes Fett berechnet wurde, bestimmte Verfasser in folgender Weise die einzelnen Bestandtheile desselben und die Seifen[1]). Ca. 10 g der bei 100—108° getrockneten Faeces wurden in einen kleinen Papiercylinder, dieser in einen durchlöcherten Messingcylinder eingebracht, welcher in den Soxhletschen Extractionsapparat kam. Nachdem die Extraction mit wasserfreiem Aether beendigt war, wurde der Rückstand mit salzsaurem Spiritus bei 45—50° behandelt, der Spiritus abfiltrirt und aufs neue mit Aether extrahirt, welcher mit dem Spiritusextract vereinigt wurde. Aetherextract und Spiritusätherextract wurden nun gesondert mit 10procentiger Spirituslösung von Aetzkali verseift, die alkalischen Lösungen mit Wasser verdünnt und mit essigsaurem Baryum (in 40gradigem Spiritus) gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde erst mit Wasser, dann mit verdünntem Spiritus und mit Aether gewaschen. Die zurückbleibenden Baryumsalze der Fettsäuren wurden durch Salzsäure zerlegt, die Fettsäuren in Aether aufgenommen und durch Wägung des festen Rückstandes bestimmt. Die Filtrate und Waschflüssigkeiten wurden zusammen abgedampft, der Rückstand in ammoniakhaltigem Wasser gelöst und mit Ammoniumcarbonat ausgefällt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat wieder eingedampft, nochmals mit Baryumacetat und mit Ammoniumcarbonat gefällt und diese Proceduren zum dritten Mal wiederholt (vergl. Latschinoff, *diese Berichte* XIII, 1912). Alle so erhaltenen Niederschläge, welche fettsaures Baryum enthielten, wurden mit dem ersten Baryumniederschlag gemeinsam verarbeitet. Das Filtrat wurde abgedampft und aus der mit ammoniakhaltigem Wasser bereiteten Lösung die Cholalsäure durch Salzsäure ausgefällt. In einem Falle enthielten die Faeces 46 pCt. Aetherextract, welches 29.6 pCt. Fettsäure, 0.4 pCt. Cholesterin und 0.1 pCt. Cholalsäure lieferte, zusammen 30.1 pCt., das Aetherextract enthielt demnach noch 15.9 pCt. anderer Stoffe. Das Aetherextract der Milch lieferte bei dieser Behandlung 92.2 pCt. Fettsäure. Folgende Tabelle giebt einige Daten der an Hund I (6600 g) angestellten Versuche (bei Hund II wurden ähnliche Resultate erhalten).

[1]) Dieselben bestanden grösstentheils aus Kali-, Natron- und Magnesiasalzen, zum kleineren Theil aus Kalksalzen.

Datum	Zufuhr	Die trockenen Faeces enthielten in Procenten					
		Aether-Extract	Cholesterin	Cholalsäure	Fettsäuren in Neutralfett und frei	Fettsäuren in Seifen	Fettsäuren Summa
30. Jan. 1881	150 g Schwarzbrod, 500 g Milch mit 1.2 pCt. Fett	3.4	0.8	0.16	2.1	1.0	3.2
30. Dec. 1881	500 g Milch mit 4 pCt. Fett	4.3	0.98	0.1	3.09	0.87	3.9
27. Dec. 1881	id. + 200 g Wasser	4.23	0.9	0.28	2.4	0.9	3.3
25. Jan. 1882	id. + 100 g Aqua calcis	3.4	0.91	0.11	2.3	0.82	3.13
29. Jan. 1882	id. + 10 g Natriumbicarbonat	2.8	0.5	0.18	2.0	0.8	2.8

Die Ausnutzung des Nahrungsfettes, welche bei den Hunden nach der Berechnung des Verfassers 85.1—93 pCt. betrug, wurde durch die Zufuhr von Wasser und von Alkalien nicht wesentlich beeinflusst; letzteres war von Interesse zu constatiren, da fiebernde Kranke viel Wasser trinken und oft alkalische Medicamente erhalten. (Botkin, *Ueber Resorption des Fettes in den Gedärmen*, I.-D. 1860, beobachtete eine Herabsetzung der Fettresorption in Folge von Wasserzufuhr.) Bei gesunden (resp. reconvalescenten) Erwachsenen und Kindern (Säuglingen) wurden im Darmkanal 90—95 pCt. des Milchfettes resorbirt, in fieberhaften Krankheiten (Typhus recurrens und exanthematicus, Febris intermittens, Pneumonia croupösa, Scarlatina u. s. w.) fiel die Resorption im Mittel um 7.2 pCt. Die Faeces der Erwachsenen enthielten im gesunden Zustand im Mittel 13.5 pCt., im fieberhaften im Mittel 28.2 pCt. Fett, die der Kinder, welche nur Milch erhielten, im Mittel 32.9 resp. 58.1 pCt. Eine Ausnahme wurde bei Typhus abdominalis beobachtet; hier nutzten die Patienten nach der Entfieberung das Milchfett schlechter aus als vor derselben, was Verfasser durch die während der Darmentzündung lebhaftere Thätigkeit der Lymphzellen in den Dünndarmzotten erklärt, im Anschluss an Zawarykin's Theorie der Fettresorption (vergl. vorhergehendes Referat). Folgende Tabelle enthält einige der vom Verfasser ausgeführten Analysen (getrockneter) menschlicher Faeces.

Versuchs-Nummer. Krankheit	Menge g	Asche pCt.	Cholesterin pCt.	Cholalsäure pCt.	Fettsäuren in Neutralfett und frei pCt.	Fettsäuren in Seifen pCt.	Fettsäuren Summa pCt.
I. T. recurrens . . .	45.0	20.8	1.0	0.26	16.8	13.8	30.6
Fieberfrei	69.2	20.6	0.87	0.088	12.0	4.6	16.64
III. T. exanthematicus	34.7	19.1	0.85	0.21	27.7	1.5	29.31
Fieberfrei	46.5	17.6	0.7	0.18	11.0	5.1	16.1
IV. T. exanthematicus	72.6	33.7	0.7	0.19	4.8	20.4	25.2
Fieberfrei	123.9	16.1	0.53	0.12	6.0	4.3	10.3
XIV. Scarlatina (Kind)	—	—	0.6	1.2	33.5	24.0	57.5
Fieberfrei	—	—	1.1	1.2	20.1	12.6	32.7
I. T. abdominalis . .	40.7	23.2	0.5	0.1	3.9	15.3	19.2
Fieberfrei	61.2	17.0	0.8	0.15	19.4	16.9	36.3
II. T. abdominalis . .	30.6	19.5	0.4	0.1	29.6	14.7	44.3
Fieberfrei	86.0	16.6	0.5	0.28	17.6	3.0	20.6

Herter.

Nachtrag zu meiner Mittheilung: Ueber den Einfluss des Asparagins auf den Eiweissumsatz von Immanuel Munk (*Arch. f. pathol. Anat.* 98, 364—365). Verfasser hält gegen Weiske und Schulze (*diese Berichte* XVIII, Ref. 288) seine am Hunde angestellten Beobachtungen (*diese Berichte* XVII, Ref. 237) aufrecht und macht darauf aufmerksam, dass G. Politis auch bei Ratten keine eiweisssparende Wirkung des Asparagins beobachtete (von Voit, *Sitzungsber. d. math.-phys. Klasse d. k. bayr. Akad. d. Wiss.* 1883, 401). Herter.

Ueber die pathologisch-anatomischen Veränderungen in den Nieren und in der Leber bei einigen mit Hämoglobinurie oder Ioterus verbundenen Vergiftungen von Afanassiew (*Arch. f. pathol. Anat.* 98, 460—500). Verfasser studirte mit Hilfe von Weigert die nach subcutaner Injection von Glycerin, Pyrogallol, Toluylendiamin, erhitztem Blut eintretenden Veränderungen.

Herter.

Ueber Albuminurie des Neugeborenen und des Foetus von Hugo Ribbert (*Arch. f. pathol. Anat.* 98, 527—540). Bekanntlich enthält der Harn der Neugeborenen in den ersten Tagen nach der Geburt fast constant Eiweiss (Martin und Ruge, *Zeitschr. f. Geburtshilfe und Frauenkr.* 1878, Hofmeier, *Arch. f. pathol. Anat.* 89,

493, 1882, Virchow, *Gesammelte Abhandlungen* p. 843). Verfasser studirte den Zustand der Nieren Neugeborener und ungeborener Foeten. Letztere enthalten meist Eiweiss in den Harnwegen, weil die anatomisch noch nicht fertig ausgebildeten Glomeruli der Nieren dasselbe nicht zurückzuhalten vermögen. Es scheint jedoch nicht alles transsudirte Eiweiss in die Harnblase überzugehen, sondern ein Theil desselben von den Epithelien der Nierenkanäle resorbirt zu werden. Herter.

Ueber die Säurewirkung der Fleischnahrung von Alexander Auerbach (*Arch. f. pathol. Anat.* 98, 512—526, *Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abth.* 1884, 570—572). Während bei den Herbivoren zugeführte Säure fixes Alkali entzieht (Salkowski, *diese Berichte* V, 637, Walther, *Arch. f. exp. Pathol.* 7, 148, 1877), vermögen sich die Carnivoren bis zu einem gewissen Grad vor diesem Verlust zu schützen, indem sie statt dessen Ammoniak abgeben (Walter, l. c., Gaehtgens, *diese Berichte* XIII, 438, *Dorpat. med. Zeitschr.* 2, 189, 1871). Der Mensch verhält sich wie die Carnivoren (Coranda, *Arch. f. exp. Pathol.* 12, 76, 1880, Hallervorden, ebenda p. 237). Die Zufuhr von Fleisch wirkt wie die einer Säure wegen der aus den Eiweissstoffen desselben entstehenden Schwefelsäure (E. Salkowski, *Arch. f. pathol. Anat.* 53, 214, 1871, 76, 368, 1879). Verfasser prüfte nun auf Anregung von Salkowski, ob das aus den Salzen des Fleisches sich bildende primäre Phosphat ebenfalls die Wirkung einer Säure besitzt. Eine Hündin von 31 kg Gewicht, welche auf Körper- und relatives Stickstoffgleichgewicht gebracht war, erhielt an 5 aufeinander folgenden Tagen im Ganzen 34 g primäres Kaliumphosphat. Infolge dessen schied das Thier an diesen und den folgenden Tagen 4.193 g Ammoniak mehr als in dem gleichen Zeitraum vor dem Versuch, in welchem die tägliche Ammoniakausscheidung 0.863 g betrug. Dieses Plus entsprach fast genau der zur Bildung des alkalisch reagirenden Doppelsalzes $HKNH_4 . PO_4$ erforderlichen Menge. Zu einem ähnlichen Resultat führte eine zweite von Verfasser angestellte Versuchsreihe. Herter.

Die Wirkung der Kalium- und Natriumsalze auf die glatte Muskulatur verschiedener Thiere von Otto Flöel (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 35, 157—174). Herter.

Toxikologische Beiträge von C. Hess und B. Luchsinger (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 35, 174—197). Nachdem Kunde (*Verhandl. d. phys.-med. Ges.* Würzburg 1857, *Arch. f. pathol. Anat.* 18, 357, 360, 1860) für die Strychninwirkung bei Fröschen einen Einfluss der Temperatur nachgewiesen, wurde von Luchsinger und seinen Mitarbeitern dieser Einfluss auch für andere Gifte bei Kalt-

blütern festgestellt (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 16, 582, 1978, 28, 26, 1882; Olga Sokoloff, I.-D. Bern 1881, p. 25, 35; Grützner und Luchsinger, *Physiologische Studien* p. 40, 1882). Neuerdings hat Luchsinger mit Marti Versuche über die Giftwirkung von Chlorkalium und von weinsaurem Kupferoxydnatron, mit Hess über die Wirkung von Coniin, Chloral, Alkohol, Thalliumcarbonat, Quecksilberoxyd, in Asparaginlösung gelöst (vergl. von Mering, *Arch. f. exper. Pathol.* 13, 109, 1881), Platinchlorid und Chlorplatinchlornatrium an Kaninchen vorgenommen, welche entweder in Zimmertemperatur oder bei 38—40° resp. bei 34—36° C. im Wärmekasten gehalten wurden. Es zeigte sich, dass die stark erwärmten Thiere der Giftwirkung subcutaner Injectionen weniger, die mässig erwärmten dagegen mehr Resistenz boten als die nicht erwärmten. (Letzteres wurde für den Alkohol auch von Hermann, *Arch. f. Anat. u. Physiol.* 1867) angegeben. Die schädliche Wirkung hoher Temperaturen sehen Verfasser in der Beschleunigung der Resorption der injicirten Gifte, da sie bei intravenöser Injection von Chloralhydrat ausblieb; die mässige Erwärmung scheint dadurch günstig zu wirken, dass sie der durch die Gifte bedingten Herabsetzung der Körpertemperatur entgegenwirkt. Diese Abkühlung beruht auf einer Herabsetzung des Stoffwechsels. Die $1\frac{1}{2}$stündige Kohlensäureausscheidung eines Kaninchens fiel nach Injection von 0.02 g weinsauren Kupferoxydnatrons von 0.896 g auf 0.267 g, nach einer solchen von 0.02 g Chlorplatinchlornatrium von 0.585 g auf 0.378 g. Wie von Nencki für den Phosphor fand, so setzen auch diese Metallgifte die Oxydation des Benzols zu Phenol im Organismus herab. Herter.

Die Reaction des Blutes der Cholerakranken von Arnaldo Cantani (*Centralbl. med. Wissensch.* 1884, 785—786). Strauss fand die Reaction des Blutes der Choleraleichen sauer. Cantani überzeugte sich mit Manfredi, dass diese Reaction schon vor dem Tode der Patienten eintritt. Die stark saure Reaction des letzten Harns scheint nach Ahrend durch die Anwesenheit von Milchsäure bedingt. Herter.

Ueber Pathologie und Therapie der Cholera von E. Maragliano (*Centralbl. med. Wissensch.* 1884, 801—804). Verfasser theilt unter anderem mit, dass bei der Cholera die respiratorische Capacität des Blutes nicht herabgesetzt ist. Herter.

Ueber Resorcingelb von Justus Andeer (*Centralbl. med. Wissensch.* 1884, 737—738). Anschliessend an Beobachtungen über Resorcinblau (*diese Berichte* XVII, 28, *Einleitende Studien über das Resorcin* u. s. w. 1880, 3) theilt Verfasser mit, dass sich auch Resorcingelb (»Resorcinixanthin«) aus Pflanzentheilen oder Thiertheilen

(bei an aromatischen Körpern reicher Nahrung) gewinnen lässt. Er stellt es durch Einwirkung von 1 Molekül concentrirter Schwefelsäure auf 1 Molecül Resorcin dar. Herter.

Ein Fall von Levulose in diabetischem Harn von J. Seegen (*Centralbl. med. Wissensch.* 1884, 753—757). Eine Patientin von 46 Jahren, deren Mutter an Diabetes mellitus gelitten haben soll, liess nach kohlehydratreicher Nahrung linksdrehenden levulosehaltigen Harn. Die Bestimmungen der Levulose durch Titrirung, Polarisation und Gährung (zum Theil von J. Mauthner ausgeführt) stimmten gut überein. Die specifische Drehung betrug bei 18—19° —93° bis —96.9° (Tuchschmied giebt für 17.5° 97.1° an). Der ausgegohrene Harn war optisch inactiv; übrigens entwickelten die mit Hefe versetzten Harnproben nach der energischen Gasentwickelung der ersten Tage noch viele Tage lang kleine Mengen Kohlensäure. In früheren Angaben über Levulose im Harn (Gorup-Besanez, *Anleit. z. zoochem. Anal.* 1872, Zimmer, *Deutsch. med. Wochenschr.* 1876, No. 2) fehlt der sichere Nachweis dieses seltenen Vorkommens. Herter.

Neue Methode zur Bestimmung der Respirationscapacität des Blutes zu klinischen Untersuchungen geeignet von E. Maragliano (*Centralbl. med. Wissensch.* 1884, 881—887). Verfasser beschreibt einen einfachen Apparat, mit welchem die respiratorische Capacität annähernd bestimmt werden kann. Er verwendet 4 ccm venöses Blut zu einer Bestimmung. Im allgemeinen absorbirt 1 ccm venöses Blut 0.8—1 ccm Sauerstoff. Herter.

Gewinnung und Zusammensetzung der Gase aus den der Luft ausgesetzten Blättern von Gréhant und Peyron (*Compt. rend.* 100, 1475—1476). Verfasser beschreiben, wie sie mit Hülfe einer Quecksilberluftpumpe die Gase aus Blättern gewinnen. Das bei 50° isolirte Gas enthält stets viel weniger Sauerstoff als die Atmosphäre und viel Kohlensäure, und bei 100° gewinnt man noch viel Kohlensäure, wenig Stickstoff und wenig oder keinen Sauerstoff. Gabriel.

Ueber pathologischen Harn von A. Villiers (*Bull. soc. chim.* 42 550—552). Verfasser hat entgegen der Beobachtung von Bouchard und Pouchet (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 49) gefunden, dass im normalen Harn Alkaloïde nicht auftreten, sondern nur im pathologischen. Ruhemann.

Untersuchungen über Leichenalkaloïde von Paul Schuchardt (*Arch. f. exper. Pathol.* 18, 296—315). Verfasser studirte die Fäulnissproducte der Muskeln, hauptsächlich in ihrer toxikologischen Wirkung auf Thiere. Herter.

Analytische Chemie.

Ueber den Procentgehalt wässeriger Lösungen der schwefligen Säure von verschiedenen specifischen Gewichten und über das Verfahren der Bestimmung von Wm. B. Giles und A. Shearer (*Journ. Soc. Chem. Industry* IV, 303). Die Verfasser stellen nach ihren Beobachtungen folgende Tabelle auf:

Spec. Gew.	Temp.	pCt. SO_2 beobachtet	Spec. Gew.	Temp.	pCt. SO_2 beobachtet
1.0051	15.5°	0.99	1.0399	15.5°	8.08
1.0102	»	2.05	1.0438	»	8.68
1.0148	»	2.87	1.0492	»	9.80
1.0204	»	4.04	1.0541	»	10.75
1.0252	»	4.99	1.0597	12.5°	11.65
1.0297	»	5.89	1.0668	11.0°	13.09
1.0353	»	7.01			

Als Regel kann man hieraus ableiten, dass bei 15.5° C. und 760 mm Druck mit einem Mehrgehalt von 1 pCt. SO_2 das specifische Gewicht der Lösung um 0.005 steigt. Eine genaue Beschreibung des beobachteten Verfahrens ist den Resultaten beigefügt. Schertel.

Ein neues Verfahren den Schwefel in Pyriten zu bestimmen von John Clark (*Journ. Soc. Chem. Industry* IV, 329—331). C. Fahlberg und M. W. Iles (*diese Berichte* XI, 1187) haben gezeigt, dass wenn Sulfide mit grossem Ueberschuss kaustischer Alkalien geschmolzen werden, der Schwefel vollständig in schwefelsaures Salz oder ein Gemisch von schwefligsaurem und schwefelsaurem Salz übergeht. Der Verfasser ermittelte, dass der gesammte Schwefel in schwefelsaures Salz übergeführt wird, wenn vorher das Alkali mit gebrannter Magnesia gemischt ward. Reines Natronhydrat wird im Porzellanmörser mit (der gleichen Menge? d. Ref.) frisch gebrannter Magnesia innig zu einem Pulver verrieben, welches sich in geschlossenem Gefässe lange aufbewahren lässt. Das Pyritpulver wird im Platintiegel abgewogen und mit der vierfachen Menge der Natronmagnesiamischung mit Hilfe eines Glasstabes sorgfältig gemengt und in der Muffel dreiviertel Stunden lang einer schwachen Rothgluth ausgesetzt. Die Mischung schmilzt nicht, sondern verringert nur ihr Volumen. Nach dem Abkühlen wird in Wasser gelöst, wobei der Tiegelinhalt zu Pulver zerfällt. Durch die Lösung wird einige Minuten Kohlensäure geleitet zur Fällung von etwa vorhandenem Blei, hierauf gekocht und filtrirt. Der unlösliche Rückstand wird dreimal mit Wasser und je 0.5 g Natriumcarbonat ausgekocht, hierauf gleich-

falls auf das Filter gegeben und mit heissem Wasser gewaschen. Die Lösung giebt nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Chlorbaryum reines Baryumsulfat. Der Vorsicht wegen wird auch der auf dem Filter verbliebene Rückstand in Salzsäure gelöst und mit Chlorbaryum geprüft. Die Resultate stimmen genau unter sich überein, ergeben jedoch einen etwas höheren Schwefelgehalt (bei Kiesen mit 50 pCt. Schwefel etwa 0.5 pCt.) als die Methode von Lunge.

Schertel.

Eine neue Form des Chlorimeters von J. Fleming Stark (*Journ. Soc. Chem. Industry* IV, 311). Der Apparat dient zur Bestimmung des in den Chlorkammern bei der Bleichkalkdarstellung nicht absorbirten Chlors. Das Gasvolumen wird durch Jodkaliumlösung gesaugt und in einer Bürette gemessen, das ausgeschiedene Jod durch eine Lösung arseniger Säure bestimmt. Das Arrangement ist dem Orsat'schen Apparate ähnlich. Schertel.

Eine empfindliche Probe auf Antimon von Oscar C. S. Carter (*Chem. News.* 51, 267—268). Ein Zinkstreifen in Berührung mit Platin beschlägt sich mit metallischem Antimon; diese allbekannte Reaction ist noch anwendbar, wenn 1 ccm der Antimonlösung 0.000036 g Antimon enthält. Mylius.

Verarbeitung und qualitative Zusammensetzung des Zirkons von Ed. Linnemann (*Monatsh. f. Chem.* 6, 335—347). Werden Zirkonkrystalle den Dämpfen von Fluorwasserstoffsäure ausgesetzt, so zerfallen sie mehr oder minder vollständig und lassen sich im Eisenmörser leicht pulverisiren. Die Krystalle sind demnach mit unzähligen, feinen Sprüngen versehen, welche von einem durch Flussäure leicht aufschliessbaren Silicat ausgefüllt sind. Beim Auswaschen der, wie angegeben, gepulverten Masse mit Wasser und Salzsäure zeigt sich, dass Nordcarolinazirkon ca. 4, Uralzirkon ca. 5 pCt. des Silicats enthält: die Waschwässer enthalten ersterenfalls Na, K, Si, Mg, Ca, Al, Fe, Zr. Um das Zirkonpulver aufzuschliessen, werden 25 g desselben mit 100 g Natronhydrat und 10 g reinem Fluornatrium in einem 200 ccm fassenden Silbertiegel (70 mm hoch und oben 75 mm weit) über einem Bunsenbrenner geschmolzen, wobei man zu achten hat, dass die Masse nicht übersteigt. Nach 10—15 Minuten ist die Hauptreaction vorüber, nach einer weiteren halben Stunde wird die noch dünnflüssige, rothglühende Masse ausgegossen und nach dem Erkalten mit heissem Wasser ausgezogen, welches Zirkonerdenatron (ca. 26 g) und die die Zirkonerde begleitende Oxyde zurücklässt und Natriumhydrat, -silicat und -fluorid aufnimmt. Im Maximum blieben 1.5 pCt. Zirkon bei dieser Behandlung unaufgeschlossen. Die Trennung des Zirkonchlorides von den übrigen Metallchloriden geschieht am einfachsten durch Behandeln mit einer Mischung

von rauchender Salzsäure (spec. Gew. = 1.17), absolutem Alkohol und Aether, in welchem Gemisch $ZrCl_4$ fast gar nicht, die übrigen Chloride bis auf geringe Mengen löslich sind. Aus dem rohen Zirkonchlorid wird nach Entfernung von Ag, Cu, Bi, Sn Zirkonerdehydrat gewonnen, welches noch kleine Mengen, schwer zu beseitigender, anderer Metalle enthält. Gelegentlich der Ausfällung der Zirkonerde durch Kaliumsulfat in der Siedehitze wurde beobachtet, dass der Niederschlag wohl in gesättigter Kaliumsulfatlösung vollkommen unlöslich ist, aber nicht in Wasser. Ebenso wenig wie durch Kaliumsulfat liess sich Zirkon durch Fällung mit Natriumacetat völlig von Verunreinigungen trennen. Zur völligen Reinigung des Zirkonchlorids führt wiederholtes Umkrystallisiren aus heisser, concentrirter Salzsäure vom spec. Gew. = 1.17. — In der krystallinischen Grundmasse des Zirkons wurden folgende Elemente nachgewiesen, Sn, Pb, Cu, Bi, Zr, Al, Fe, Co, Mn, Zn, Mg, Ur, Er, Ca, K, Na, Si. Das Absorptionsspectrum der Chloride von Uran und Erbium aus Zirkon zeigte eine Absorptionslinie (λ = 65.90) die weder dem Ur noch dem Er, sondern einer sehr seltenen, vielleicht noch unbekannten Erde angehört.

Gabriel.

Ueber die schnelle Bestimmung des Gesammtstickstoffs in Substanzen, welche ihn gleichzeitig in 3 Formen: als organischen Bestandtheil, als Ammoniak und als Säure enthalten von A. Houzeau (*Compt. rend.* 100, 1445—1447). Gleiche Gewichtstheile Natriumacetat und -hyposulfit werden auf dem Wasserbad in ihrem Krystallwasser zusammengeschmolzen und nach dem Erkalten pulverisirt. 2 g dieser Mischung werden mit 2 g Natronkalk vermengt, in ein Verbrennungsrohr gebracht und darnach die Substanz (0.5 g), welche man innig mit 10 g der ersten Mischung und dann mit 10 g Natronkalk vermischt hat, eingeschüttelt, ferner eine Schicht Natronkalk und endlich Glasscherben eingefüllt. Das bei der Verbrennung auftretende Ammoniak wird in Wasser aufgefangen und dann titrirt.

Gabriel.

Bemerkungen über die Methoden der Indigobestimmung von C. Rawson (*Chem. News* 51, 255—256). Der Verfasser bestimmt die Farbstoffe im Indigo folgendermaassen: 1 g fein gepulverter Indigo wird in einem wohl verschlossenen, mit Hebervorrichtung versehenen Kolben, aus welchem die Luft durch Wasserstoff oder Leuchtgas verdrängt wurde, mit 500—600 ccm Kalkwasser auf etwa 80° erhitzt; sodann lässt man 200—250 ccm einer Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium dazu fliessen, welche den Indigo reducirt. Von der durch Absetzen geklärten Flüssigkeit verwendet man 500 ccm zur Bestimmung der Farbstoffe, man schlägt sie daraus mit Hilfe eines Luft-

stroms nieder; entzieht man dem abfiltrirten Niederschlage mit Salzsäure das mitgefällte Kalksalz, so erhält man nach dem Trocknen bei 105° das Gewicht des Indigotins und Indirubins. Diesem Gemisch wird mit absolutem Alkohol das Indirubin entzogen, welches man nach dem Eindampfen des alkoholischen Filtrates wägt und von dem gemischten Farbstoff in Abzug bringt; man erhält dann die Menge des Indigotins. Die so gewonnenen Resultate stimmen in befriedigender Weise (entgegen den Angaben von Rau) mit denjenigen überein, welche sich bei der Titration des Indigfarbstoffs mit Permanganat ergeben. Dieselbe wird folgendermaassen vorgenommen: Der gepulverte Indigo (1 g) wird mit concentrirter Schwefelsäure (20 g) ausgezogen, die mit Wasser zum Liter aufgefüllte Flüssigkeit filtrirt; von dem Filtrat werden 50 ccm mit 50 ccm Wasser und 32 g Kochsalz gemischt, das dadurch gefällte indigsulfosaure Natrium wird auf einem Filter gesammelt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, in heissem Wasser gelöst und mit Permanganatlösung (0.5 zu 1 L) titrirt bis zum Eintritt der gelben Färbung. Die Endreaction ist scharf. Da das indigsulfosaure Natrium in Kochsalz nicht vollkommen unlöslich ist, so ist bei der Berechnung noch eine kleine Correction auszuführen. Mylius.

Ueber eine neue Reaction des Digitalins von Ph. Lafon (*Compt. rend.* 100, 1463—1465). Eine kleine Menge Digitalin wird mit einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Schwefelsäure befeuchtet, bis zur gelblichen Färbung erwärmt und ein Tropfen Eisenchlorid zugesetzt; es tritt eine grünlich-blaue, mehrere Stunden andauernde Färbung ein, welche noch bei 0.1 mg sehr deutlich ist. Die Reaction zeigt sich an den Digitalinen französischen, nicht an denen deutschen Ursprungs (Merck); ausserdem geben erstere mit concentrirter Salzsäure eine grüne, mit concentrirter Schwefelsäure eine schwärzlich-braune Färbung und lösen sich in 100 Theilen Chloroform zu 20 (16) Theilen auf, während Merck'sches Digitalin sich unter den nämlichen Bedingungen nicht resp. roth färbt und sich zu 0.16 Theilen löst. Gabriel.

Beiträge zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs im Harn von Karl Bohland (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 35, 199—276). Nach dem Vorgange von Fick und Wislicenus (Neubauer-Vogel, *Analyse des Harns*, S. 282), Parkes (*Proc. roy. soc.* XV), Schenk (*Chem. Centralbl.* 1870, 15, 622), Voit und Pettenkofer (*Zeitschr. f. Biol.* 1, 118, 2, 569), Pflüger (*diese Berichte* XIII, 780, XIV, 2602), Gruber (*Zeitschr. f. Biol.* 16 und 17) verglich Verfasser die Resultate der Titrirung nach Liebig-Pflüger mit denen der Stickstoffbestimmung nach Dumas und Will-Varrentrapp. (Letztere Methode lieferte meist etwas zu niedrige Resultate, besonders in dem

kynurensäure-reichen Hundeharn, entsprechend den Angaben von Neubauer, l. c. p. 259.) Vor der Titrirung mit Mercurinitrat wurden die Chloride ausgefällt (Titrirung nach Habel-Fernholtz). Die Neutralisation geschah mit Natriumcarbonatlösung vom spec. Gew. 1.058. Die Titrirung im Menschenharn bei gemischter Kost gab stets zu hohe Resultate (2.2 bis 10.9 pCt.), ebenso Hundeharn bei gemischter Nahrung und im Hungerzustand. Hundeharn bei reiner Fleischkost gab ziemlich annähernde Resultate, auch bei Zugabe von Fett, nicht aber von Stärke. »Künstlicher Harn« aus Harnstoff und Natriumchlorid, -sulfat und -phosphat zusammengesetzt, lieferte gut übereinstimmende Zahlen. Die Untersuchung geschah mit Unterstützung von Pflüger und Pott. Herter.

Ueber einige Fehlerquellen bei Titration des Harnstoffs mit Mercurinitrat von Hermann Braun (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 35, 277—294). Verfasser, welcher mit Unterstützung von Pflüger arbeitete, wies nach, dass bei Titrirung von reinen Harnstofflösungen nach Liebig (*Ann. Chem. Pharm.* 85, 289), ohne Neutralisation 17.3 ccm der nach Liebig bereiteten Lösung (77.2 g Quecksilberoxyd auf 1 Liter) 0.2 g Harnstoff in 2procentiger Lösung äquivalent sind. Dieselbe Menge Harnstoff in verdünnteren Lösungen titrirt giebt bei Anwendung der Liebig'schen Correctur Fehler bis zu 1.2 pCt. Harnstoff, in concentrirteren solche bis zu 4.25 pCt. Wird die Correctur in der Weise ausgeführt, dass für jeden Cubikcentimeter Quecksilberlösung, welchen man auf 10 ccm Harnstofflösung mehr als 20 ccm gebraucht, zu der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter 0.1 ccm addirt wird, so beträgt der Maximalfehler nur 0.295 pCt., und es erhält dadurch die Titrirung ohne Neutralisation eine für die praktischen Zwecke der Harnanalyse ausreichende Genauigkeit. Doch ist es erforderlich, eine »neutral« Mercurinitratlösung zu verwenden (Pflüger, *diese Berichte* XIII, 780) und die Titrirung möglichst schnell zu Ende zu führen. Obige Arbeit hat Beziehungen zu der von Nowak (*Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.* Wien 1873, III, 67, 46). Herter.

Eine einfache Methode zur Bestimmung des Stickstoffs im Harne E. Pflüger und K. Bohland (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 35, 454—466). Verfasser empfehlen folgende Modifikation der Kjeldahl'schen Methode (*diese Berichte* XVI, 2774): 5 ccm Urin von mittlerer Concentration werden in einer Erlenmeyer'schen Kochflasche mit 10 ccm englischer und 10 ccm rauchender Schwefelsäure erhitzt bis die Flüssigkeit hellgelb geworden ist. Nach Verdünnung mit Wasser wird die Flüssigkeit mit 80 ccm Natronlauge (1.3 spec. Gew.) destillirt und das Destillat in titrirter Schwefelsäure aufgefangen.

Durch Titrirung der letzteren mit äquivalenter Natronlauge wird das gebildete Ammoniak bestimmt. Resultate genau; Beleganalysen mit Controlbestimmungen nach Dumas im Orig. Herter.

Apparat zur Harnstoffbestimmung von F. Anderlini (*Chem. Ztg.* 9, 906).

Bericht über Patente

von **Rud. Biedermann.**

C. Wigg in Runcorn. Neuerungen in der Sodafabrikation. (Engl. P. 7525 vom 10. Mai 1884.) Kochsalz wird in Sulfat verwandelt und die Salzsäure wie gewöhnlich condensirt. Das Sulfat wird mit einer starken Lösung von Ammoniak- oder Ammoniumcarbonat gemischt und die Temperatur bis zu dem Punkte gesteigert, der dem Löslichkeitsmaximum entspricht. Dies geschieht in einem geschlossenen Gefässe, welches mit einem hohlen Rührwerk versehen ist. Die beim Abkühlen der Lösung sich absetzenden Verunreinigungen können entfernt werden. Dann wird Kohlensäure unter Druck eingeleitet, bis alles Ammoniumcarbonat in Bicarbonat verwandelt ist. Natriumbicarbonat wird ausgefällt und Ammoniumsulfat geht in Lösung. Die Filtration des Bicarbonats wird zunächst durch Gewebe, nachher durch Gips ausgeführt, letzteres, damit etwa der Reaction entgangenes Ammoniumcarbonat zu Ammoniumsulfat umgesetzt werde. Das Filtrat wird abgedampft, um Ammonsulfat für den Verkauf zu erhalten, oder es wird mit Kochsalz versetzt und bis zum Ausfallen von Natriumsulfat, welches ganz frei von Eisen ist, eingedampft. Aus der Salmiaklösung wird das Ammoniak zu wiederholtem Gebrauch in Freiheit gesetzt, aus dem Natriumbicarbonat ein Molekül Kohlensäure.

Kelly und Weigel in London. Fabrikation von Ammoniumsulfat. (Engl. P. 8680 vom 6. Juni 1884.) Magnesiumsulfatlösung wird mit Kochsalz einer niedrigen Temperatur ausgesetzt, so dass Umsetzung eintreten kann. Das Natriumsulfat wird in Lösung gebracht und bei niedrigen Temperatur mit Ammoniak und Kohlensäure behandelt. Das ausgeschiedene Natriumbicarbonat wird entfernt. Die Ammoniumsulfatlösung wird zunächst der Destillation unterworfen, um flüchtige Ammoniakverbindungen zu entfernen. Eine geringe

Menge gelösten Natriumbicarbonats wird dabei in Sulfat verwandelt, welches auskrystallisirt. Die nun zurückbleibende Lösung wird zur Gewinnung des Ammoniumsulfats eingedampft.

Hans Müller, in Firma Fr. Müller, Chem. Fabrik in Leopoldshall. Verfahren zur Darstellung von Kaliumsulfat aus Magnesiumsulfat und Chlorkalium. (D. P. 32325 vom 15. October 1884.) Durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemisches äquivalenter Mengen von Magnesiumsulfat, Chlorkalium und Eisenoxyd (Pyritabbrände), bei Rothglut wird das Chlorkalium in Kaliumsulfat, das Magnesium in eine Verbindung übergeführt, welche in Wasser schwer, in kalt gesättigter Kaliumsulfatlösung unlöslich ist. — Dieselben Kalium- und Magnesiumsalze werden erzeugt, wenn man dem Glühprocess ein Gemenge von Eisenoxyd und der Doppelverbindung von Kalium- und Magnesiumsulfat, Schönit, im Gewichtsverhältniss von 1 Molekül Eisenoxyd zu 1 Molekül krystallisirten Kaliummagnesiumsulfats unterwirft. Beim Auslaugen des gepulverten schwarzrothen Schmelzproduktes durch Wasser geht Kaliumsulfat in Lösung, während der Rückstand zur Gewinnung von Verbindungen des Eisenoxyds und der Magnesia verwendet werden kann.

Kaliwerke Aschersleben in Aschersleben. Verfahren zum Trocknen und Entwässern des krystallisirten Magnesiumchlorids. (D. P. 32338 vom 1. Januar 1885.) Das im Fabrikationsbetriebe erhaltene und im Handel vorkommende Chlormagnesium ($MgCl_2 + 6 H_2O$) enthält immer mehr als 53.2 pCt. Wasser, weil es mit den bis jetzt bekannten Methoden nicht möglich ist, auch nur einen kleinen Theil des Krystallwassers ohne Zersetzung des Chlormagnesiums aus demselben zu entfernen.

Dieses wird nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung in der Weise bewirkt, dass die Krystalle des vorerwähnten Chlormagnesiums in einem luftdicht verschlossenen und heizbaren Gefäss einem tiefen Vacuum ausgesetzt werden. Dieses geschieht vorerst ohne Wärmezufuhr, wobei das nicht gebundene Wasser verdunstet und das Material so weit vorgetrocknet wird, dass die Krystalle nicht mehr an einander haften. Sodann wird dem Gefäss allmählich Wärme bis zu 100° von aussen zugeführt, so dass die Masse nicht anfängt zu schmelzen. Das so erhaltene Chlormagnesium kann beinahe ganz wasserfrei gemacht werden, so dass dasselbe beim Erhitzen sofort concentrirte Salzsäuredämpfe entwickelt.

Solvay & Co. in Brüssel. Neuerungen an dem Verfahren zur Darstellung von Chlor aus Chlorcalcium bei Gegenwart von Kieselsäure und Luft, sowie der Nutzbarmachung der dabei entfallenden Rückstände. (D. P. 32331

vom 3. December 1884). Bei dem Verfahren der Darstellung von Chlor aus Chlorcalcium mittelst Kieselsäure und Thonerde in Gegenwart von Luft hat sich die Erhaltung des Zersetzungsofens auf der zur Reaction erforderlichen Temperatur als schwierig erwiesen. Jetzt wird das Reactionsgemisch mit inerten und feuerbeständigen festen Substanzen, Ziegelstücke, Porcellanbrocken, Kiesel, Kalk, versetzt, deren Aufgabe darin besteht, den entweichenden Gasen die Wärme zu entziehen und dieselbe an die von unten in letzteren eingeführte Luft wieder abzugeben.

Wenn der Reactionsmasse so viel inerte Substanz zugesetzt wird, als nothwendig ist, damit die durch die Gewichte multiplicirten Wärmecapacitäten sowohl auf Seiten der Luft wie auf Seiten der festen Stoffe äquivalent sind, so kann die einmal angeregte Reaction unbegrenzt fortgeführt werden, und würde, falls keine Wärmeverluste durch Ausstrahlung stattfänden, nicht einmal mehr die Nothwendigkeit vorliegen, dem Ofen noch von aussen Wärme zuzuführen, um die Reaction im Gange zu erhalten, da theoretisch bei dieser eine Wärmeabsorption nicht stattfindet. Indess ist bei Anwendung der vorliegenden Erfindung immer eine geringe Wärmezufuhr nothwendig, um die in der Praxis nicht zu vermeidenden Wärmeverluste wieder auszugleichen. Die inerte Substanz, welche abgekühlt im unteren Theile des Ofens zusammen mit den Reactionsrückständen anlangt, wird von letzteren getrennt und wieder von oben in den Ofen geschickt.

Das durch Eindampfen der filtrirten und vom Ammoniumbicarbonat befreiten Flüssigkeit erhaltene trockene Chlorammonium kann mit Hülfe der Rückstände aus der Zersetzung des Chlorcalciums mit Kieselsäure und Thonerde in Gegenwart von Luft zerlegt werden, indem man diese zermahlen innig darunter mischt und das Gemisch erhitzt.

J. Saltery in Wien. Melasse als Bindemittel für Erze, Kohlenklein und Sägespähne. (D. P. 31715 vom 6. December 1884). Nach der Sortirung werden die zerkleinerten Erze mit Melasse gemengt, in Formen gepresst und getrocknet. Die so behandelten Massen können ebenso wie gattirtes Erz auf Metall verarbeitet werden. Auch soll sich die Melasse als vorzügliches Bindemittel für Kohlenklein, Kohlenstaub und Sägespähne behufs Herstellung von Briquettes eignen.

G. H. Dick in London. Fabrikation von Metalllegirungen. (Engl. P. 6172 vom 9. April 1884). Nach diesem Patent soll auf billige Weise Manganbronce dargestellt werden. Reines Kupfer wird im Tiegel mit sehr manganreichem Ferromangan und Silicium zusammengeschmolzen. Beim Ausgiessen findet man, dass

das Mangan sich mit dem Kupfer, das Silicium mit dem Eisen verbunden hat, indem letzteres eine Schicht über dem Mangankupfer bildet. Je mehr Silicium vorhanden, desto vollständiger ist die Abscheidung; indessen bewirkt schon 1 pCt. von der Manganmenge an Silicium den gewünschten Effect. Meistens enthält wohl das Ferromangan schon hinreichend Silicium, um die Reaction zu bewirken und das Mangan frei zu machen.

Moritz Honigmann in Grevenberg bei Aachen. Verfahren zur Herstellung eines Eisenoxyduloxydüberzuges auf Eisen. (D. P. 32326 vom 30. October 1884). Eiserne Gegenstände werden mit einer gegen Säuren und Alkalien widerstandsfähigen Schicht von Eisenoxyduloxyd überzogen, wenn dieselben zuerst in einer gewöhnlichen Natronlauge, deren Siedepunkt 140° C. ist, gekocht werden, wodurch dieselben sofort eine reine metallische Fläche erhalten, sodann in einer gleichen Natronlauge, welche mit Eisenoxyd (gefälltes oder Eisenrost) übersättigt ist, heiss behandelt werden. Eisenoxyd ist in Natronlauge, deren Siedepunkt bei 140° C. und höher liegt, ziemlich löslich.

P. Dietrich in Berlin. Neuerungen in dem Verfahren zur Verarbeitung unreiner Rohphosphate. (D. P. 32096 vom 6. Januar 1885). Die Aetzkalk oder Calciumcarbonat enthaltenden zerkleinerten Rohphosphate werden bei einer Temperatur von 400° einem Strom schwefliger Säure ausgesetzt. Die entstandenen Verbindungen, schwefligsaures Calcium und Schwefelcalcium werden unter Luftzutritt geglüht oder mit schwefliger Säure und der erforderlichen Menge Luft erhitzt und dadurch in Gyps umgewandelt.

R. Irvine in Royston. Verfahren zur Destillation von Steinkohle um die spätere Reinigung des Gases zu erleichtern. (Engl. P. 5932 vom 4. April 1884). Während der Destillation wird Ammoniak oder Ammoniumcarbonat in die Retorten geleitet. Der Schwefel wird dann an das Ammoniak gebunden und kann auf diese Weise beseitigt werden, so dass Kalk- oder Eisenoxyd-Reiniger entbehrlich werden.

R. Irvine in Royston. Destillation von Schieferkohle und dergl. zur Gewinnung fester Paraffine. (Engl. P. 5933 vom 4. April 1884). Damit während der Destillation das Paraffin durch Schwefel nicht zersetzt werde, wird die Destillation mit Hülfe von Dampf und — wie im vorigen Patent — bei Gegenwart von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat ausgeführt. Das Ammoniak wird wiedergewonnen. Die Ausbeute an Paraffin soll gesteigert werden.

Viollette, Buisine in Lille und Vinchon in Roubaix. Verfahren zur Darstellung von Fettsäuren und Oelsäuren

aus Wollfett. (D. P. 32015 vom 25. October 1884). Das getrocknete Wollfett wird mit festem, trockenem Alkali oder Alkalikalk bei einer Temperatur von 250—300° C. unter Luftabschluss erhitzt. Zum Abschluss der Luft leitet man durch den Apparat überhitzten Wasserdampf oder ein indifferentes Gas. Bei dieser Reaction werden die in dem Wollfett enthaltenen freien Fettsäuren ohne Veränderung als alkalische Seife zuerst gebunden, dann wirkt das Alkali bei einer hinreichend hohen Temperatur auf die neutralen Aether und zerlegt sie in ihre beiden Bestandtheile, nämlich in die Fettsäuren, Oel-, Stearin-, Cerotin- u. s. w. Säure, welche als Natronseifen gebunden werden, und in die Alkohole, Cholesterin-, Isocholesterin-, Cerylalkohol u. A. Diese durch die Verseifung frei gewordenen Alkohole werden durch das Alkali in correspondirende Säuren, z. B. der Cerylalkohol in Cerotinsäure, umgewandelt und zwar in dem Maasse, als man die Operation verlängert oder die Temperatur von 250 bis 300° steigert. Die Seifen werden aus dem Reactionsprodukt durch heisses Wasser ausgelaugt, aus dem sie beim Erkalten krystallisiren. Sie werden dann entweder direct oder nach Umwandlung in Kalkseife durch Säure zerlegt. Es resultiren Gemische von Fett- und Oelsäuren, die durch fractionirte Destillation und Pressen getrennt werden.

C. Roth und A. Parrisius in Berlin. Verfahren zum Destilliren harzfreier Schmier- und Einfettungsöle aus Rohpetroleum und Braunkohlentheerölen durch Einführen von unter 300° siedenden Kohlenwasserstoffen. (D. P. 31687 vom 12. November 1884). Die an sich nicht unzersetzt destillirbaren Schmier- und Einfettungsöle hat man bisher mittelst gespannter oder überhitzter Wasserdämpfe destillirt. Hierbei werden aber vom Wasserdampf harzige und schmierige, asphaltähnliche Producte mit übergerissen. Um dies zu verhindern, werden nach diesem Verfahren statt des Wasserdampfes flüssige oder dampfförmige, unter 300° C. siedende Bestandtheile mineralischer Oele, wie Petroleum oder Benzin, in das auf ca. 300° C. erhitzte und von den leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen bereits getrennte Rohpetroleum oder Braunkohlentheeröl eingeleitet. Es destilliren harzfreie Schmier- und Einfettungsöle mit den leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen über; diese werden durch Abdestilliren von ersteren geschieden.

Jos. Heissbauer in Pöbelwitz bei Breslau. Ueberführung des Margarins oder des Schweinetettes in seine Emulsionsform. (D. P. 30442 vom 22. Mai 1884). Um Margarin oder Schweinefett dauernd mit Wasser zu emulgiren, werden diese Fette in geschmolzenem Zustande unter Zusatz von feinem Speiseöl mit einer Mischung von warmem Wasser mit Eigelb bei einer Temperatur von von 55° C. in einem mit Rührwerk versehenen Apparat innig vermischt.

Alder Wright in London. Neuerung in der Seifenfabrication. (Engl. P. 14681 von 12. Januar 1885). Um die schädliche Einwirkung des in der Seife oft vorkommenden freien Alkalis auf die Haut und Gewebe zu vermeiden, wird der Seife ein Ammoniaksalz zugesetzt, dessen Säure das kaustische Alkali neutralisirt, während das freie Ammoniak bei weiterer Verarbeitung der Seife allmählich fortgeht.

J. W. Freestone in London. Gewinnung von Glycerin und Fettsäuren aus thierischen und pflanzlichen Fellen. (Engl. P. 7573 vom 10. Februar 1885). Das Fett wird bei einem Druck von etwa 8 Atmosphären mit der Hälfte seines Volumens Wasser und $^1/_2$ bis 1 pCt. Magnesia erhitzt. Die Mischnng der fetten Säuren und der Magnesiaseife kann als solche oder nach Behandlung mit Mineralsäure auf Seife verarbeitet werden.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung der Acetondicarbonsäure, deren Ester und der Acetonmonocarbonsäureester aus Citronensäure. (D. P. 32245 vom 9. November 1884.) Die Citronensäure verliert bekanntlich beim Erhitzen Wasser und geht in Aconitsäure, dann in Citraconsäure und Itaconsäure über. Wenn aber Citronensäure mit concentrirter Schwefelsäure oder ähnlich wirkenden Reagentien erhitzt wird, so bildet sich eine Acetondicarbonsäure.

$$\begin{array}{l} CH_2 . CO_2H \\ | \\ C(OH) . CO_2H \\ | \\ CH_2 . CO_2H \end{array} = H_2O + CO + \begin{array}{l} CH_2 . CO_2H \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 . CO_2H. \end{array}$$

1 Theil entwässerte Citronensäure wird mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade so lange erhitzt, als Kohlenoxyd entweicht. Hierauf wird das Reactionsproduct rasch abgekühlt und unter Kühlung mit $2^1/_2$ Theilen Wasser versetzt. Die Acetondicarbonsäure krystallisirt theilweise aus, der Rest wird aus der Flüssigkeit abgeschieden. — Die Acetondicarbonsäureester werden durch Behandlung der aus Citronensäure gewonnenen Acetondicarbonsäure mit Alkoholen bei Gegenwart von Säuren und Ausschütteln der mit Wasser verdünnten Esterlösungen mit Aether hergestellt. — Der Acetondicarbonsäureäthyläther wird z. B. einfach durch Eingiessen der Reactionsmasse von Citronensäure mit Schwefelsäure in absoluten Alkohol unter guter Kühlung gebildet. Aus der ätherischen Lösung hinterbleibt der Ester als schwach gefärbtes Oel. — Durch Behandlung der Acetondicarbonsäureester mit Säuren oder mit Alkalien entsteht unter Verseifung einer CO_2X-Gruppe, worin X ein Alkyl bedeutet, und unter Abspaltung von Kohlensäure Acetessigäther. Diese Aether entstehen auch beim Eingiessen der Reactions-

masse von Citronensäure und concentrirter Schwefelsäure in erwärmte Alkohole.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. Main. Verfahren zur Darstellung von Oxychinolin- bezw. Oxychinizinderivaten durch Einwirkung von Acetondicarbonsäuren und deren Estern auf Amine bezw. Hydrazine. (D. P. 32277 vom 25. November 1884 ab.) Analog der Einwirkung von Acetessigäthern auf Amine und Hydrazine (L. Knorr, diese Berichte XVII, 546 u. f.) reagiren auch die Acetondicarbonsäureester mit Aminen und Hydrazinen. Es entstehen hierbei die Aether der Carbonsäuren von Oxychinaldinen und von Oxychinizinen nach folgender Gleichung:

1) $C_9H_{14}O_5 + C_6H_5 . NH_2 = H_2O + C_2H_5 . OH + C_{13}H_{13}NO_3$.

2) $C_9H_{14}O_5 + C_6H_5 . NH . NH_2 = H_2O + C_2H_5 . OH + C_{13}H_{14}N_2O_3$.

Durch Verseifung dieser Aether mit Alkalien oder Säuren entstehen die freien Carbonsäuren:

1) $C_{13}H_{13}N . O_3 + H_2O = C_2H_5 . OH + C_{11}H_9N . O_3$.

2) $C_{13}H_{14}N_2O_3 + H_2O = C_2H_5OH + C_{11}H_{10}N_2O_3$.

Aus diesen Säuren lässt sich durch Hitze Kohlensäure abspalten, und man erhält die Oxychinaldine bezw. Oxychinizine, welche nach Knorr durch Einwirkung von Acetonmonocarbonsäureester (Acetessigäther) auf Amine bezw. Hydrazine entstehen. — Zur Darstellung von Methyloxychinizincarbonsäureäthyläther wird ein Gemisch von Acetondicarbonsäureäthyläther mit Phenylhydrazin im Verhältniss gleicher Moleküle im Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu weissen Krystallen des Körpers $C_{13}H_{14}N_2O_3$. Derselbe schmilzt bei 85°, löst sich in kohlensauren Alkalien und in concentrirten Säuren. Beim Verseifen dieses Esters entsteht eine Carbonsäure $C_{11}H_{10}N_2O_3$; dieselbe bildet farblose, bei 134° schmelzende Krystalle. Beim Erhitzen entweicht Kohlensäure, und es entsteht Methyloxychinizin. Alle oben genannten Körper färben sich mit Eisenchlorid braun. — Beim Erhitzen des Methyloxychinizincarbonsäureäthyläthers mit Jodmethyl und Methylalkohol entsteht der Dimethyloxychinizincarbonsäureäther, ein in farblosen Blättchen krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt ca. 247° (wird schon bei 220° weich). Er ist leicht löslich in kaltem Wasser. — Die Verseifung zu Dimethyloxychinizincarbonsäure und zu Dimethyloxychinizin (Antipyrin) geschieht in analoger Weise wie bei dem Methyloxychinizincarbonsäureäthyläther. — In gleicher Weise wie Phenylhydrazin giebt Anilin mit Acetondicarbonsäureäthern ein Condensationsproduct, das durch weitere Behandlung mit einem Condensationtmittel, concentrirte Schwefelsäure, in ein Chinaldinderivat umgewandelt werden kann. Durch oxydirende Agentien, wie Eisenchlorid, oder durch überschüssig angewendetes Hydrazin entstehen aus den Chinizincarbonsäureäthern

Dichinizincarbonsäureäther. Dieselben sind in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliche, krystallisirte Körper.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. Main. Verfahren zur Darstellung von Chinolinderivaten (alkylirten Pseudochinoxylen) durch Einwirkung von Carbacetonsäureestern auf secundäre aromatische Aminbasen. (Zusatz zu No. 26428; vgl. Bd. XVII, Ref. S. 147 D. P. 32281 vom 13. Dec. 1884). Alkylirte Pseudochinoxyle sind Chinolinderivate, welche am Stickstoff methylirt bezw. äthylirt u. s. w. sind und in Parastellung zu diesem die CO-Gruppe besitzen. — Diese Körper entstehen durch Einwirkung von Acetessigäther und dessen Substitutionsproducten auf secundäre aromatische Aminbasen nach folgender Gleichung:

$$CH_3 . CO . CH_2 . COO C_2H_5 + C_6H_5NCH_3H$$
$$= H_2O + C_2H_5OH + C_{11}H_{11}NO.$$

Methylanilin und Acetessigäther werden im Verhältniss gleicher Moleküle auf 150°, am besten bei Luftabschluss, erhitzt. Die Condensationsmasse wird mit concentrirter Schwefelsäure oder mit anderen condensirenden Mitteln einige Zeit kalt digerirt, dann mit Wasser verdünnt, mit Alkali übersättigt und unangegriffenes Methylanilin abgetrieben. Aus der Mutterlauge krystallisirt dann der Körper $C_{11}H_{11}NO$ in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 132°. Er krystallisirt aus Wasser und aus Aether.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Tetrachlorindigo. (Zusatz zu No. 19768, vgl. Bd. XV, S. 2649 D. P. 32238 vom 28. März 1884.) Bei der Darstellung des künstlichen Indigo aus Orthonitrobenzaldehyd und Aceton in Gegenwart von Alkalien wird der Nitroaldehyd durch ein im Benzolkern substituirtes Dichlorderivat desselben ersetzt. Man erhält so Tetrachlorindigo, einen dem Indigoblau äusserst ähnlichen Farbstoff. Das aus Dichlortoluol durch Behandeln mit Chlor in der Wärme erhaltene Dichlorbenzylidenchlorid wird durch Digeriren mit der vierfachen Gewichtsmenge einer Mischung aus gleichen Theilen Schwefelsäure von 66° B. und rauchender Schwefelsäure von 20 pCt. Anhydridgehalt bei 40—50° bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung in Dichlorbittermandelöl übergeführt. Die Hauptmenge des Aldehyds geht bei 234° über und besteht aus einem Gemenge isomerer Dichlorbenzaldehyde. Das erstarrte Destillationsproduct wird bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur nach und nach in die 15fache Gewichtsmenge eines Gemisches von 1 Theil Salpetersäure, 1.5 spec. Gewicht, und 2 Theilen Schwefelsäure, 1.848 spec. Gewicht, eingetragen. Aus der Lösung scheiden sich Krystalle des nitrirten Aldehyds aus. Der Mononitrodichlorbenzaldehyd (Schmelzpunkt 136—138°) wird mit Aceton und verdünnter Natronlauge nach dem Verfahren des Haupt-

patents behandelt. Der Tetrachlorindigo unterscheidet sich von dem Indigoblau hauptsächlich nur durch seine grössere Widerstandsfähigkeit gegen Reductionsmittel und Schwefelsäure.

G. Lunge in Zürich. Neuerung beim Bleichen vegetabilischer Stoffe mit Chlorkalk. (D. P. 31741 vom 6. August 1884). Zur Verstärkung der Wirksamkeit von Chlorkalklösungen wird denselben Essigsäure oder Ameisensäure oder eine ähnliche schwache Säure zugesetzt. Man gebraucht nur wenig davon, weil die Säure immer wieder regenerirt wird. Zunächst entsteht aus Essigsäure und Chlorkalk freie unterchlorige Säure und essigsaures Calcium. Jene giebt ihren Sauerstoff ab und wird zu Salzsäure, welche mit dem essigsauren Kalk sofort Chlorcalcium und freie Essigsäure bildet. Dies ist wichtig, da Essigsäure nicht wie Salzsäure die Faser bei längerer Berührung angreift. Da keine unlöslichen Kalksalze zugegen sind, so brauchen die Stoffe nach dem Bleichen nicht mit Säuren behandelt und nochmals ausgewaschen zu werden. Die bisher angewendeten Activirungsmittel, Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, scheiden aus dem Chlorkalk auch freies Chlor ab, welches die Faser zu heftig angreift und dem Arbeiter und der Maschinerie schädlich ist. Kohlensäure setzt zwar auch nur unterchlorige Säure in Freiheit, allein die Gasform erschwert ihre Anwendung.

T. Petri, Oscar Fallenstein und Hermann Lisch in Düren. Verfahren zur Herstellung eines Nitrocellulose haltigen Sprengstoffes. (D. P. 31786 vom 18. Juni 1884.) Man löst Schiessbaumwolle oder andere Nitrocellulose in Nitrobenzol, und stellt auf diese Weise eine gelatinöse Masse her, deren Consistenz von der Menge der zugesetzten Nitrocellulose abhängt. In diese Gelatine werden fein gepulverte chlorsaure und salpetersaure Salze, z. B. chlorsaures Kali, Kalisalpeter, salpetersaures Ammoniak u. dergl., eingeknetet, wodurch die einzelnen Salzpartikelchen mit der Gelatine umhüllt und dadurch mit einander verbunden werden. Durch Zusatz der Nitrate und Chlorate in verschiedenem Verhältniss kann man dem Sprengstoff eine mehr brisante oder mehr nachschiebende Wirkung geben. Zuletzt werden der ganzen Masse ca. 3 pCt. Antimonsulfat zugesetzt. Aus der plastischen Masse werden Patronen geformt, welche mit Papier umhüllt werden.

Virgo Wilson und J. Storey in London. Herstellung von Verbindungen, welche Nitrocellulose enthalten, und die als Firniss und künstliches Leder gebraucht werden können. (Engl. P. 6051 vom 7. April 1884.) Es wird die Anwendung von Amylacetat als Lösungsmittel für Nitrocellulose beansprucht. Diese Lösung kann als Firniss für die verschiedenartigsten Zwecke dienen.

Eine Mischung von 700 Theilen Nitrocellulose und 600 Theilen Amylacetat ist eine dickliche Masse, welche Celluloid ersetzen kann. Durch Zusatz von Thon, fetten und ätherischen Oelen erhält man eine Masse, die zur Herstellung künstlichen Leders dienen kann.

Hippolyte Leplay in Paris. Apparat zur Abscheidung von Zucker mit Strontiumhydroxyd in der Siedehitze und unter Druck. (D. P. 31435 vom 25. Januar 1884.) Der Apparat, ein cylindrischer Druckkessel, ist in halber Höhe mit einer herausnehmbaren durchlöcherten Platte, welche das zur Ausfällung des Zuckers bestimmte Strontiumhydroxyd aufnimmt, und am Boden mit einer sehr fein gelochten Platte versehen, durch welche das beim Kochen des Zuckersaftes mit ersterem sich abscheidende Strontiumsaccharat abfiltrirt wird. Der obere Theil des Kessels und der Raum unterhalb der unteren Siebplatte ist zur Ausgleichung des Dampfdruckes in beiden durch ein Rohr verbunden, dessen Hähne indessen beim Auswaschen des Saccharates geschlossen werden.

Ad. v. Tümpling in Sacka bei Königsbrück. Verfahren zur Darstellung eines Düngemittels. (D. P. 31742 vom 24. August 1884.) In einer mit gut schliessendem Deckel versehenen Grube wird ein Gemenge von gedämpftem Knochenmehl und Kainit bezw. Karnallit mit dem aus den Viehställen abgesaugten Ammoniak oder kohlensaurem Ammosiak und in einer zweiten Grube Schlempekohle mit der aus dem Gährraum der Brennereien abgeführten Kohlensäure behandelt. Nach längerer Zeit werden die erhaltenen und miteinander vermischten Producte aus beiden Gruben unter erhöhtem Druck gedämpft.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Thermochemische Studie über die Accumulatoren von Tscheltzow (*Compt. rend.* **50**, 1458). Den Wärmewerth der Vereinigung von Bleioxyd mit Sauerstoff zu Superoxyd bestimmte der Verfasser auf zwei verschiedenen Wegen (Reduction des Superoxydes durch eine Lösung von Mercuronitrat und directe Vereinigung des Superoxydes mit Schwefeldioxyd im Calorimeter) im Mittel zu (PbO, O) = 12.14 Cal. bei ca. 17°. Mit Hülfe dieser Zahl kann berechnet werden, wie gross die Wärmemenge ist, welche die chemischen Processe in einem Accumulator liefern können. Setzt man voraus, dass durch diese Processe an dem einen Pol Blei oxydirt, an dem andern Bleisuperoxyd reducirt und an beiden das entstandene Bleioxyd in Sulfat verwandelt werde, so müssten 88.6 Cal. entstehen, und wenn diese Wärmemenge vollständig in den elektrischen Strom übergehen könnte, so würde die elektromotorische Kraft 1.93 Volts betragen. Die directe Messung ergab die elektromotorische Kraft gleich 1.9 bis 2 Volts, und darin sieht der Verfasser eine Bestätigung der Ansicht, dass in dem Faure'schen Accumulator die oben bezeichneten Vorgänge wirklich stattfinden. Unter anderen vorgeschlagenen Voraussetzungen würde weniger Wärme entwickelt werden und die elektromotorische Kraft kleiner sein müssen.

Horstmann.

Die Genauigkeit der Wägungsmethode für die Bestimmung der relativen Dampfspannung und die Anwendung derselben zum Vergleich von chemischer Affinität und mechanischer Adhäsion von W. Müller-Erzbach (*Ann. Phys. Ch.* N. F. **25**, 357). Der Verfasser sieht die Verminderung, welche die Dampfspannung des Wassers erleidet, wenn dasselbe lösliche Stoffe aufnimmt oder an hygroskopischen Körpern verdichtet wird, als ein Maass an für die dabei in Betracht kommenden chemischen und mechanischen Kräfte, und er

versucht dieselbe durch vergleichende Messungen der Verdampfungsgeschwindigkeit, welche er durch Wägungen verfolgt, zu bestimmen (vergl. *diese Berichte* XVII, 1417a). Die Ergebnisse der vorliegenden Mittheilung werden in folgenden Sätzen zusammengefasst: Durch den Gewichtsverlust bei dem Verdampfen können geringe Unterschiede in der Dampfspannung von unverbundenem und von chemisch gebundenem Wasser sicherer und genauer erkannt werden als durch barometrische Messungen. Für die Bestimmung ganz geringer Dampfspannungen ist die Wägungsmethode die allein brauchbare. — Einzelne Metalloxyde absorbiren beträchtliche Mengen von Wasserdampf, und die Anziehung derselben kann nach der Dampfspannung mit der der chemischen Verbindung verglichen werden. — Von reiner Thonerde werden 8 pCt. an absorbirtem Wasser fester gebunden als das Wasser in 84procentiger Schwefelsäure.

Horstmann.

Verdünnungswärme und Wärmecapacität von Salzlösungen von Leo Arons (*Ann. Phys. Ch.* N. F. 25, 418). Thermodynamische Lehrsätze, welche von Kirchhoff und von Helmholtz entwickelt worden sind, werden mit dem empirischen Verhalten der Salzlösung nach den Beobachtungen von Babo, von Wüllner und von J. Thomsen verglichen.

Horstmann.

Ueber die specifische Wärme stark concentrirter Natronlaugen von Ad. Blümcke (*Ann. Phys. Ch.* N. F. 25, 417). Die Messungen, welche keine grosse Genauigkeit beanspruchen, ergaben im Mittel bei dem Natrongehalt von

	53 pCt.	61 pCt.	73 pCt.	90 pCt.	100 pCt.
die specifische Wärme =	0.81	0.85	0.96	0.82	0.78.

Die angegebenen Zahlen stellen die mittlere specifische Wärme zwischen 0 und 98° dar. Die untersuchten Laugen schieden alle während der Abkühlung Krystalle ab und die Laugen mit 90 pCt. und 100 pCt. Natron waren selbst bei 98° nicht vollständig flüssig.

Horstmann.

Ueber eine Verbesserung der Flüssigkeitsthermostaten von Ad. Blümcke (*Ann. Phys. Ch.* N. F. 25, 419). Die vorgeschlagene Verbesserung, welche durch eine Zeichnung verdeutlicht wird, bezweckt eine bequeme Abänderung der constant zu haltenden Temperaturen zu ermöglichen.

Horstmann.

Ueber die Beziehungen, welche zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der chemischen Constitution der organischen Verbindungen existiren von R. Nasini und O. Bernheimer (*Gazz. chim.* 15, 59—105). (Siehe auch *diese Berichte* XVII, Ref. 559; XVIII, Ref. 254 und 255.) In überaus klarer Darstellung geben die Verfasser einen Ueberblick über den Stand dieser in jüngster

Zeit so vielfach bearbeiteten Frage. Es werden genau die angewandten Methoden und die Art der Berechnung der Resultate beschrieben. Hieran schliesst sich eine grosse Anzahl neu angestellter Untersuchungen, deren Resultate in übersichtlichen Tabellen zusammengestellt sind. Wegen der grossen Ausdehnung der Arbeit kann ein kurzes Referat derselben nicht gegeben werden und sollen nur in Kürze die gezogenen Schlussfolgerungen erwähnt, im Uebrigen auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Die Hypothese Brühl's wird im Allgemeinen nicht bestätigt. Während der Zuwachs der Molekularrefraction erhöht wird, wie Verbindungen ärmer an Wasserstoff werden, lässt sich doch eine Proportionalität zwischen diesem Zuwachs zu der Zahl der ausscheidenden Wasserstoffatome nicht nachweisen. Annähernd lässt sich für jede Reihe das Princip annehmen, dass jedes Atom seinen festen Beitrag für die Refraction in das Molekül trage, wobei man für die Fettreihe noch die bemerkenswerthe Thatsache findet, dass die mittleren Werthe der Atomrefractionen mit den direct aus den Elementen abgeleiteten zusammenfallen. Aber auch in der Fettreihe ist die Constanz der Atomrefractionen keine absolute; mit Zunahme des Molekulargewichts und der Refraction wachsen die Abweichungen zwischen den gefundenen und berechneten Werthen. Für die anderen Reihen ist überhaupt die Einführung anderer Constanten nothwendig, so dass die Verfasser von Neuem zu dem Schluss kommen, dass zwischen der Zunahme der Refraction und den angenommenen Aenderungen in den Structurformeln keinerlei einfache Beziehungen nachzuweisen sind.

Deonstedt.

Beziehung zwischen dem Atomgewicht und der physiologischen Verrichtung der Elemente von Fausto Sestini (*Gazz. chim.* **15**, 107 — 109). Aus der folgenden Zusammenstellung der Elemente, welche zu der Bildung organischer Materie in den Pflanzen

	unentbehrliche	nützliche
elektronegat.	C = 12, N = 14, O = 16, P = 31, S = 32	Si = 28, Cl = 35.5
elektroposit.	H = 1, Mg = 24, K = 39, Ca = 40, Fl = 56	Na = 23, Mn = 55

beitragen, ergiebt sich, dass kein Element mit höherem Atomgewicht als 56 in directer Weise zur Bildung organischer Materie beiträgt. Von anderen Elementen der ersten 4 Reihen des periodischen Systems finden sich noch in der Asche einzelner Pflanzen: Al = 27.3 in den Lykopodium und Equisetumarten, Li = 7 im Taback und im Weinstock und Fl = 19 in vielen höheren Pflanzen, Cu = 63, Zn = 65 und Br (J) in den Seepflanzen. Die Elemente nach dem Kupfer bis zum Uran verhalten sich Pflanzen und Thieren gegenüber wie Gifte.

Die löslichen Verbindungen der meisten Elemente mit höherem Atomgewicht als 56 coaguliren die Eiweisssubstanzen, üben besonders schädliche Einflüsse auf die Thiere aus und sind mehr oder weniger wirksame Antiseptica. Dennstedt.

Darstellung von Hyponitriten mittels Stickoxyd von Edward Divers und Tamemasa Haga (*Journ. Chem. Soc.* 1885, 361). Wird Stickoxydgas in eine alkalische Lösung von Zinnoxydulhydrat geleitet, so beginnt nach etwa zwei Stunden ein schwaches Aufbrausen, welches bei fortgesetztem Einleiten noch Stunden lang andauert. Die Reaction verläuft so langsam, dass noch unverändertes Zinnoxydul in einer Lösung gefunden wurde, durch welche drei Tage lang Stickoxyd durchgetrieben worden war. Versetzt man die so behandelte Lösung mit Silbernitrat, so erhält man zuerst einen schwarzen Niederschlag, welcher durch das unveränderte Oxydul und durch Hydroxylamin verursacht ist, dann eine Fällung von Chlorsilber und hierauf ein schmutzig graues Präcipitat. Dieses wird für sich gesammelt, gewaschen, in verdünnter Salpetersäure gelöst, filtrirt und die saure Lösung mit Ammoniak neutralisirt. Man erhält einen glänzenden gelben Niederschlag von Silberhyponitrit. Das während der Reaction entbundene Gas wurde nicht untersucht, kann aber nach Ansicht der Verfasser nur Stickoxydul oder Stickstoff sein. Bei der Reaction wird die intermediäre Bildung eines Nitrosostannates angenommen,

$$\left(\begin{matrix} K \\ KO \end{matrix}\!\!>\!\!SnO + 2NO = \begin{matrix} K(N_2O_2) \\ KO \end{matrix}\!\!>\!\!SnO)\right),$$

welches in Stannat und Stickoxydul zerfällt und mit Silbersalz den schmutzig grauen Niederschlag liefert — Nitrite und Nitrate erleiden durch eine alkalische Zinnoxydullösung keine Veränderung. Als mit Kalilauge gemischtes Eisenoxydul mit Stickoxydgas behandelt wurde, entstand nur Ammoniak, aber keine Spur von Hyponitrit oder Hydroxylamin. Schertel.

Nitrososulfate von Baryum und Blei von Edward Divers und Tamemasa Haga (*Journ. Chem. Soc.* 1885, 364). Die Nitrososulfate der Alkalien schienen bisher unfähig, mit anderen Salzen Doppelzersetzung einzugehen. Die Verfasser haben aber gefunden, dass concentrirtes Barytwasser mit demselben einen reichlichen weissen Niederschlag liefert, welcher auf poröser Thonplatte von der Mutterlauge befreit, mit Salzsäure aufbraust unter Bildung von Baryumsulfat. Das entsprechende Bleisalz erhält man mit Bleioxyd gemischt, wenn ein alkalisches Nitrososulfat mit basisch essigsaurem Blei versetzt wird. Schertel.

Ueber Titansäure als Beize von J. Barnes (*Journ. Soc. Chem. Industry* IV, 310). Titansäure vermag wie Thonerde als Beize bei der Färberei zu dienen. Ein für Türkischroth vorgerichteter Stoff,

mit wässeriger Lösung von Titanchlorid und Natriumacetat getränkt und nach dem Trocknen durch ein 70° C. warmes Bad geführt, erhielt durch Alizarin eine rothe Farbe, die etwas stumpfer war und mehr ins Blaue spielte als wenn Thonerde als Beize verwendet war.

Schertel.

Ein modificirter Bunsenbrenner von W. A. Shenstone (*Journ. Chem. Soc.* 1885, 378). Zum Abrauchen von Schwefelsäure bei quantitativen Bestimmungen und ähnlichen Zwecken ist ein Brenner construirt, dessen Röhre oben zu einem an der inneren Seite mit kleinen — 1 mm weiten — Löchern versehenen Ringe gebogen ist. Durch den Ring hindurch kann der auf einem aufwärts gebogenen, am Stative verschiebbaren Halter befindliche Tiegel frei hindurch bewegt werden. Im übrigen muss auf die Zeichnung der Originalbeschreibung verwiesen werden.

Schertel.

Ueber Verbindungen des Arsenigsäureanhydrids mit Jodkalium und Bromkalium von H. Schiff und R. Sestini (*Gazz. chim.* XV, 156—173). S. *d. Ber.* XVIII, Ref. 262.

Dennstedt.

Organische Chemie.

Synthese der Phenylcinnamenylacrylsäure und des Diphenyldiäthylens von O. Rebuffat (*Gazz. chim.* XV, 105—107). Durch 8 stündiges Erhitzen auf 170° von 13 Th. Zimmtaldehyd, 18 Th. phenylessigsaurem Natron und 50 Th. Essigsäureanhydrid wurde eine in glänzenden Nadeln krystallisirende, bei 187—188° schmelzende Säure der Formel $C_6H_5 . CH{=}CH . CH{=}C(COOH){-}C_6H_5$ erhalten. Wenig löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol. Beim Erhitzen wird Kohlensäure abgespalten und man erhält den Kohlenwasserstoff $C_6H_5 . CH{=}CH . CH{=}CH . C_6H_5$ in bei 147—148° schmelzenden Krystallblättchen, die zwischen 320—340° destilliren.

Dennstedt.

Ueber die Chinoxaline. Antwort an Herrn W. Körner von O. Hinsberg (*Gazz. chim.* XV, 110). Verfasser weist die Annahme Körner's, als habe er bei Anstellung seiner Untersuchung (*diese Berichte* XVII, 318) Kenntniss von den Versuchen Körner's (*diese Berichte* XVII, Ref. 572) gehabt, zurück.

Dennstedt.

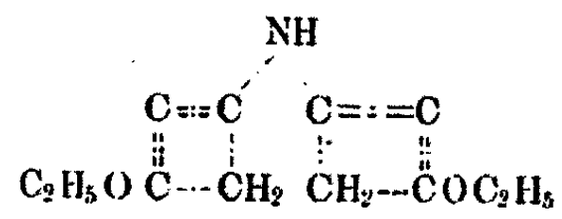
Ueber Monobrom- und Bibrombrenzschleimsäure von H. B. Hill (*Gazz. chim.* XV, 111) und **Antwort auf diese Notiz** von F. Canzoneri und V. Oliveri (*Gazz. chim.* XV, 111—113). In beiden Notizen machen die Verfasser ihre Prioritätsrechte über diesen Gegenstand geltend.

Dennstedt.

Ueber die wechselseitige Umwandlung der Furfuran-, Pyrrol- und Thiophengruppen und über ein neues Bibromfurfuran von F. Canzoneri und V. Oliveri (*Gazz. chim.* XV, 113—117). Das unter diesem vielversprechenden Titel gebotene neue Material beschränkt sich auf die Darstellung des bei 165—167° siedenden Bibromfurfurans, über welches bereits (Siehe voriges Referat) berichtet wurde. (S. a. *d. Ber.* XVIII, Ref. 444.)

Dennstedt.

Ueber die Constitution der festen bei 77° schmelzenden Base, welche durch Condensation von Acetessigäther mit Formamid erhalten wird von F. Canzoneri und G. Spica (*Gazz. chim.* XV, 173—175). Zu den bereits für diese Base aufgestellten Structurformeln (*d. Ber.* XVIII, Ref. 107) wird noch eine dritte gefügt, nämlich:



Die Formel II scheint ausgeschlossen. Welche der anderen beiden definitiv anzunehmen sein wird, soll durch weitere Versuche festgestellt werden.

Dennstedt.

Eine neue Methode zur Trennung der Globuline von den Albuminen von W. Michailow (*Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1885 [1] 348—353). Bereits im vorigen Jahre (diese Berichte XVII, 175) zeigte Verfasser, dass alle Eiweissstoffe und deren nächste Derivate durch Ammoniumsulfat vollständig gefällt werden, und dass dieses letztere Salz ein ausgezeichnetes und empfindliches Reagens zum Nachweisen der Eiweissstoffe sei [1]). In der vorliegenden Abhandlung beschreibt er die Anwendung seiner Methode zur Trennung der Eiweissstoffe des Serums. Die hierbei benutzten Manipulationen sind in der Hauptsache dieselben, wie die bereits mitgetheilten. Ein bestimmtes

[1]) Hierbei ist nun Michailow gezwungen, darauf aufmerksam zu machen, dass die wichtigsten der von ihm bereits mitgetheilten Daten über die Fällbarkeit der Eiweissstoffe durch Ammoniumsulfat vor einiger Zeit von Prof. Heynsius (in *Pflüger's Archiv f. d. ges. Phys.* B. 34, H. 5—6, pag. 330 bis 334) neu veröffentlicht sind, obgleich das Referat über seine Arbeit bereits im April 1884, pag. 175 in *diesen Berichten* erschienen ist.

Volum (25—30 cc) des Serums wird mit zu Pulver zerriebenem Ammoniumsulfat bis zum vollständigen Ausfällen aller Eiweissstoffe gesättigt, wobei ein Filtrat erhalten wird, in welchem die empfindlichsten Proben auf den Gehalt an Eiweiss nur negative Resultate geben. Der erhaltene Eiweiss-Pigment-Niederschlag wird mit einer gesättigten Ammoniumsulfat-Lösung bis zu vollständiger Entfernung der Chloride gewaschen, dann in möglichst wenig Wasser gelöst, und während 2—3 Tagen der Dialyse unterworfen, während welcher alle 2—3 Stunden das Diffusat gewechselt wird. Dann wird zu der Lösung Wasser zugesetzt, und zwar $^1/_3$ des ursprünglich genommenen Volumens der Lösung. Wird jetzt durch feines schwedisches Filtrirpapier zweimal filtrirt, so bleiben auf dem Filter die Globuline, während in das Filtrat die Albumine übergehen. Dass das Filtrat keine Spur von Globulinen enthält, beweist das vollständige Klarbleiben desselben beim Sättigen mit Magnesiumsulfat bei 30°. Die auf diese Weise ausgeführte Trennung beruht nun nicht allein darauf, dass die Albumine in destillirtem Wasser löslich, die Globuline dagegen unlöslich sind, sondern auch darauf, dass die Serumeiweissstoffe aller Wahrscheinlichkeit nach unter einander eine den Salzen analoge Verbindung bilden, die aber schon durch einen Ueberschuss von Wasser zersetzt wird. Dafür spricht das gleichzeitig und augenblicklich vor sich gehende Auflösen ihres ausgewaschenen Niederschlages, wenn nur das Volum des zum Lösen zugesetzten Wassers dem Volum des ursprünglich angewandten Serums gleich ist. Das reine Albumin besitzt, wie Michailow bereits mittheilte (l. c.), eine saure Reaction, während hinsichtlich einiger den Globulinen verwandter Stoffe Angaben vorhanden sind, dass dieselben einen alkalischen Charakter besitzen. (Danilewsky, *Centralbl. für die med. Wissenschaft* 1880, No. 51 und *Biblioth. univ. de Genève* 1883, T. 7, No. 4.) Michailow setzt daher voraus, dass die Globuline und Albumine Producte des Zerfalls einer complicirten Eiweissstoff-Gruppe des Plasmas, resp. des Serums seien und dass, folglich, die Eiweissstoffe nicht zu den zusammengesetztesten organischen Verbindungen gehören. (Die Abhandlung, von welcher das vorliegende Referat ein Auszug ist, wurde in der Sitzung der russ. chem. Gesellschaft am 9./21. Mai d. J. verlesen. Anm. d. Refer.) Jawein.

Physiologische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Bleiacetat auf Trauben- und Milchzucker von Max Rubner (*Zeitschr. f. Biologie* **20**, 387—413). Zum Nachweis von Traubenzucker empfiehlt Verfasser folgende Reactionen. I. 10—20 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit werden (je nach dem Zuckergehalt) mit 1—1.5 ccm einer Lösung von neutralem Bleiacetat und nur so viel Ammoniak versetzt, dass eben ein bleibender Niederschlag entsteht, dann erwärmt (oder einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen). Eine rosa bis fleischrothe Verfärbung des Niederschlages zeigt die Gegenwart von Traubenzucker (bis 0.02 pCt.) an[1]). Gegenwart von Dextrin beeinträchtigt die Empfindlichkeit. Milchzucker giebt diese Reaction nur bei längerem Kochen. II. Werden 10 ccm einer Traubenzuckerlösung (z. B. 0.1 pCt.) mit der passenden Menge gepulverten Bleizuckers (1 g) versetzt und einige Zeit gekocht, dann während des Siedens Ammoniak eingeträufelt, bis eben ein dauernder Niederschlag entsteht, so färbt sich die Lösung gelb oder roth und es setzt sich ein gelber Niederschlag ab. Beide Reactionen kommen nur dem Traubenzucker zu. Werden Milchzuckerlösungen (bis 0.02 pCt.) mit neutralem Bleiacetat 3 bis 4 Minuten gekocht, dann Ammoniak zugeträufelt, so lange der Niederschlag sich noch löst, dann tritt zunächst eine gelbe Färbung auf, welche in Ziegelroth übergeht; allmählich entsteht ein theils pulveriger, theils krystallinischer Niederschlag, der kirschrothe oder Kupferfarbe annimmt. Bei Zusatz ungenügender Mengen Bleiacetat ist derselbe schmutzig braun. — Die Untersuchung des Harns geschieht am besten nach Abfiltriren des durch Bleiacetat bewirkten Niederschlages; es lassen sich hier durch obige Reactionen 0.1 pCt. Traubenzucker und 0.05 pCt. Milchzucker noch gut nachweisen. Herter.

Studien über Methämoglobin von Axel Jäderholm (*Zeitschr. f. Biolog.* **20**, 419—448). Jäderholm hält seine früheren Beobachtungen (*diese Berichte* XIV, 2286) gegen die Kritik Hoppe-Seyler's (*diese Berichte* XV, 538) aufrecht und theilt ähnliche an krystallisirtem Methämoglobin (Hüfner, *diese Berichte* XV, 2922; XVII, 539) gemachte Beobachtungen mit. Er stellte dasselbe aus Hundeblut dar, indem er das Blut in der Kälte gerinnen liess, den Blutkuchen in gefrorenem Zustand zerkleinerte und ihn so lange mit eiskaltem Wasser wusch, bis das Waschwasser mit Quecksilberchlorid keine erhebliche Fällung mehr gab; der Blutfarbstoff wurde dann in Wasser

[1]) Aehnliches beobachtete Ottmar Schmidt (Inauguraldissertation, Göttingen 1861, 31).

von 35—40° gelöst und die Lösung mit Ferricyankaliumkrystallen geschüttelt, bis alles Oxyhämoglobin nach Maassgabe des Spektroskops in Methämoglobin umgewandelt war; dann wurden 6 Volumina der Lösung mit ca. 1 Volum concentrirtem Spiritus gemischt und in einer Kältemischung der Krystallisation überlassen. Die Krystalle wurden mit einer Mischung von 1 Volum Weingeist auf 4—5 Volumen Wasser gewaschen. Sie besassen dieselben Formen wie Oxyhämoglobin (lange Prismen und Spindeln), zeigten mikrospektroskopisch die vier von Jäderholm beschriebenen Absorptionsstreifen und waren stark doppelbrechend. Sie liessen sich in Spiritus lange unverändert aufbewahren. Hammarsten erhielt aus Pferdeblut Methämoglobin in 6seitigen Tafeln. Die Krystalle lösten sich schwer in Wasser, leicht selbst in den verdünntesten Alkalilösungen. Nach Durchleitung von reinem Wasserstoff zeigen die Methämoglobinlösungen das dreifache Spectrum des »alkalischen« Methämoglobins; vielleicht sind von Jäderholm (sowie auch von Saarbach, *diese Berichte* XV, 2752 und zum Theil auch von Otto[1]) bei Reduction der Methämoglobinlösungen durch wenig Schwefelammonium und Eisenoxydul und bei spontaner Reduction eingeschmolzener Lösungen beobachteten Veränderungen des Spectrums auch durch Auftreten des 3streifigen Methämoglobinspectrums zu erklären. (Beschreibung und Abbildung der Versuchsanordnung, welche die Abwesenheit von freiem Sauerstoff sicher stellt, siehe im Orig.) Bei vorsichtiger Oxydation von Hämoglobin zu Methämoglobin durch Ferricyankalium bei Abwesenheit von Sauerstoff treten an der Stelle der beiden Oxyhämoglobinstreifen zwei starke Absorptionen auf, welche vielleicht auch dem »alkalischen« Methämoglobin angehören. Herter.

Die Resorption des Zuckers und des Eiweisses im Magen von R. Meade Smith (*Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abth.* 1884, 481—496). Die Resorption im Darm beruht zum grossen Theil auf der physiologischen Thätigkeit der Epithelzellen; Verfasser suchte festzustellen, ob im Magen, wo gleichzeitig eine reichliche Secretion stattfindet, diese Thätigkeit ebenfalls wesentlich ist, oder ob hier der rein physikalische Vorgang der Osmose vorwaltet. Verfasser neigt sich nach dem Ergebniss seiner auf Vorschlag von C. Ludwig an Fröschen angestellten Versuche der letzteren Ansicht zu. Den Versuchsthieren wurde Traubenzucker entweder in Substanz oder in verschieden concentrirten Lösungen nach Unterbindung des Pylorus in den Magen gebracht. Vorversuche lehrten, dass der Magen intacter Frösche 8 Tage nach der letzten Nahrungsaufnahme vollkommen leer

[1]) Studier voer Methämoglobin, *Christiania Videnskabsselskabs Forhandlinger* 1883, No. 5 u. 7.

ist, nach Unterbindung des Pylorus aber in der Regel ca. 300—500 mg einer trüben Lakmus röthenden Flüssigkeit mit 1.49 bis 2.88 pCt. organischer Substanz enthält. Der Zucker wurde um so schneller resorbirt, je weniger Wasser mit demselben eingeführt wurde; nach 48 Stunden war der Zucker vollständig resorbirt, dagegen war eine der oben beschriebenen ähnliche, übrigens nie stark sauer reagirende Flüssigkeit in den Magen abgesondert worden, welche längere Zeit darin verblieb und um so bedeutender war, je weniger Wasser künstlich in den Magen eingeführt war. Aehnliche Resultate wurden in einer mit Muskelfleisch angestellten Versuchsreihe erhalten. *Herter.*

Ueber die Bestandtheile und Wirkungen des Mutterkorns von R. Kobert (*Arch. f. experim. Pathol.* 18, 316—380). Verfasser giebt eine kritische Uebersicht der chemischen und pharmakologischen Literatur über Secale cornutum und beschreibt Darstellung und Wirkungsweise von zwei darin enthaltenen Säuren und einem Alkaloid, welche übrigens nicht in vollkommen reinem Zustande erhalten wurden. Als Ausgangsmaterial diente meist ölhaltiges Mutterkorn, für das Studium des Alkaloids mehr oder weniger gereinigte Präparate von Gehe & Co. Die Ergotinsäure wird (in Anlehnung an die Vorschrift von Zweifel (l. c. 4, 387, 1875) folgendermaassen erhalten: Das Mutterkorn wird mit Schwefelsäure versetzt, und erst mit Aether, dann mit schwefelsäurehaltigem Alkohol extrahirt, der Rückstand mit viel Wasser bei 80° digerirt. Das Wasserextract wird mit neutralem Bleiacetat ausgefällt und dann die Ergotinsäure mit basischem Bleiacetat und Ammoniak präcipitirt: durch letztere Behandlung mit den Bleisalzen wird die Säure auch aus der käuflichen Sclerotinsäure von Wernich[1])-Dragendorff-Podwyssotzki[2]) und aus dem Ergotin der Pharm. germ. ed. II erhalten. Das Bleipräcipitat wird mit Wasser gut ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die erhaltene wässerige Lösung im Vacuum concentrirt, die Säure mit absolutem Alkohol gefällt, mit ganz absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Ergotinsäure ist eine stickstoffhaltige Glykosidsäure; die concentrirte Lösung der hygroskopischen, leicht zersetzlichen Substanz giebt mit überschüssigem Kalk- und Barytwasser, sowie auch mit Phosphorwolframsäure, Niederschläge. In geschlossenem Gefäss im Chlornatriumbad mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure erhitzt spaltet sie sich in einen rechtsdrehenden, reducirenden Zucker und eine leicht in Wasser lösliche, schwach alkalisch

---

[1]) *Arch. f. pathol. Anat.* 56, 505, 1872; *Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1873, 915; *Beitr. z. Geburtshülfe u. Gynäkologie*, hrsg. v. d. Ges. f. Geburtshülfe Berlin III, 1874, 70; *Arch. f. experim. Pathol.* 3, 1, 1875.

[2]) *Arch. f. experim. Pathol.* 6, 153, 1877; *Pharm. Zeitschr. f. Russland* 1883, 25.

reagirende, undeutlich krystallisirende Base, welche die gewöhnlichen Alkaloidreactionen giebt und mittelst Phosphorwolframsäure isolirt werden kann. Die Base ist ohne physiologische Wirkung. Die Ergotinsäure wirkt nicht vom Magen aus; subcutan oder intravenös eingeführt erniedrigt sie den Blutdruck und lähmt Rückenmark und Gehirn, auf die Contractionen des Uterus ist sie ohne Einfluss.

Zur Gewinnung der »Sphacelinsäure« wird möglichst frisches Mutterkorn mit 3 pCt. Salzsäure kalt extrahirt, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, der ausgepresste lufttrockene Rückstand im Extractionsapparat mit Aether gewaschen, bis das Extract nach dem Verdunsten des Aethers fest zu werden beginnt, dann mit Alkohol ausgezogen, der Auszug filtrirt und zur Entfernung des rothen Farbstoffes mit heisser, gesättigter Barytlösung ausgefällt (etwas Sphacelinsäure geht mit in den Niederschlag); die Lösung wird dann durch Schwefelsäure vom Baryt befreit und der Schwefelsäureüberschuss durch geschlemmtes Bleioxyd entfernt. Das Filtrat wird bei 40—50° eingedunstet, der Rückstand mit concentrirter Lösung von Natriumcarbonat zerrieben, mit Alkoholäther gewaschen. Das zurückbleibende Pulver wird in Natriumcarbonat unter Erwärmen gelöst und aus der Lösung die Sphacelinsäure durch Salzsäure flockig abgeschieden. Die stickstofffreie harzige Säure ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Alkohol, schwer löslich in fetten Oelen, Chloroform, Aether. Die Alkalisalze lösen sich in Wasser, nicht in Alkoholäther. Die Sphacelinsäure bewirkt Blutextravasate in den Geweben und Gangraen peripherer Körpertheile, welche häufig bei Vergiftungen mit Mutterkorn beobachtet (vergl. *diese Berichte* XVI, 1975), von Aug. Millet und Parola mit den von denselben dargestellten Harzen auch experimentell hervorgerufen wurden. Verfasser betrachtet die Sphacelinsäure als das den Tetanus uteri auslösende Agens.

Ein Alkaloid, welches Verfasser als Cornutin bezeichnet, gewinnt er folgendermaassen aus dem salzsauren Auszug des Mutterkorns. Nach annähernder Neutralisation mit Natriumcarbonat wird derselbe eingedunstet und mit Alkohol extrahirt. Der Alkohol wird abdestillirt, der mit Natriumcarbonat alkalisirte Rückstand mit Essigäther extrahirt und dem mit Wasser gewaschenen Essigäther durch Schütteln mit Salzsäure oder Citronensäure haltendem Wasser das Alkaloid wieder entzogen. (Dies Verfahren weist noch in 2 g frischen Mutterkorns das Alkaloid nach, doch ist die Ausbeute gering. Das Cornutin kann durch Sublimat und Baryumhydrat gefällt werden; beim Erhitzen in alkalischer Lösung wird es leicht zersetzt. Sein salzsaures und citronensaures Salz lösen sich leicht in Wasser. Es ist in dem Mutterkornöl enthalten. Das Alkaloid ist sehr giftig; es bewirkt Blutdrucksteigerung, ferner eigenartige Muskelsteifigkeit, Krampfanfälle, lebhafte Bewegungen von Magen, Darm und Uterus. Das Wenzell-

sche, aus dem wässerigen Mutterkornextract mit Sublimat ausgefällte Ecbolin (*Amer. journ. of pharm.* 1864, 193) besitzt schwache Cornutinwirkung. Zur Darstellung der beiden Tanret'schen Ergotinine (*Compt. rend.* 81, 896, 1875; *Ann. de chim. et de phys.* [5] 17, 1879; *diese Berichte* XII, 291) werden die ätherischen Auszüge von Secale cornutum mit wässeriger Citronensäurelösung ausgeschüttelt, die wässerige Lösung mit Kaliumcarbonat versetzt, mit Aether ausgeschüttelt und das Aetherextract, enthaltend das krystallinische und das amorphe Ergotinin, im Vacuum getrocknet. Die Lösung desselben in kochendem Alkohol lässt beim Erkalten das erstere in seidenglänzenden Nadeln ausfallen. Es bildet mit Säuren Salze, welche, wie das freie Alkaloid, sehr schwer löslich sind. Verfasser fand, entgegen den Angaben anderer Autoren, die beiden Ergotinine unwirksam. Ein ungiftiges Alkaloid wurde ferner von Schmiedeberg aus den Filtraten der Ergotinsäurefällung durch Gerbsäure abgeschieden.

Verfasser fand im Mutterkorn ein dextrinartiges Kohlehydrat, optisch inactiv, gährungsunfähig, nicht reducirend; beim Kochen mit Säure liefert es einen Zucker, welcher mit der Mykose nicht identisch ist.

Die von Roulin (*Le globe* 7, 59, 1829; *Ann. des sc. nat.* 19, 1830) als Mutterkorn bezeichnete Pilzkrankheit des Maises, welche auf der Anwesenheit von Ustilago Maïdis beruht, ist zu unterscheiden von den durch Claviceps purpurea bewirkten Mutterkornbildungen (Granel, *La rouille et la carie des céréales. Thèses de Paris* 1883). Ustilago Maïdis ist nach Verfasser vollkommen unschädlich; dieser Pilz enthält keine giftigen Alkaloide; es findet sich darin eine der Ergotinsäure chemisch ähnliche, aber ungiftige Substanz. Herter.

Ueber die Wärmebindung beim Lösen von Harnstoff in Wasser von Max Rubner (*Zeitschr. f. Biolog.* 40, 414—418). Verfasser bestimmte die Wärmebindung beim Lösen von 1 g Harnstoff in Wasser zu 61.318 Cal., also pro 1 Molekül: 3679 Cal. Herter.

Analytische Chemie.

Analytische Studie über den in Naturproducten enthaltenen Ammoniak-Amid und Amidostickstoff von Anton Longi (*Gazz. chim.* XV, 117—156). Nach einem historischen Ueberblick über die bisher vorgeschlagenen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Ammoniak-Amid- und Amidostickstoffs nebeneinander, wie sie in Naturproducten vorkommen, giebt der Verfasser genaue Beschreibung

einer anwendbaren Methode und kommt zu den folgenden durch zahlreiche Analysen belegten Schlussfolgerungen. Die Ammoniaksalze können durch Behandlung mit Magnesiamilch im Vacuum bei 38—40° vollständig zersetzt und das entwickelte Ammoniak durch Auffangen in titrirter Schwefelsäure bestimmt werden. Die Amide (Asparagin, Harnstoff) der gleichen Behandlung unterworfen, entwickeln gar kein oder nur unerhebliche Mengen von Ammoniak. Nach Bestimmung des Ammoniakstickstoffs wird durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren die Amidgruppe in Ammoniak übergeführt und der Amidostickstoff (Leucin, Asparaginsäure) endlich entweder durch Differenz oder durch Einwirkung von salpetriger Säure in der Kälte bestimmt, wobei man die doppelte Quantität des in der Verbindung enthaltenen Amidostickstoffs erhält. Obgleich der Anwendung dieser Methode keine praktischen Schwierigkeiten entgegenstehen, seien doch noch zur Bestimmung der richtigen Bedingungen und der Genauigkeit der erhaltenen Resultate weitere Untersuchungen nöthig. Dennstedt.

Ueber die titrimetrische Bestimmung des Harnstoffs von Th. Pfeiffer (*Zeitschr. f. Biolog.* 20, 540—565). Verfasser prüfte auf Veranlassung von Henneberg das Rautenberg'sche Verfahren der Liebig'schen Harnstofftitrirung (Henneberg, *Ann. Chem.* 183, 55). 10 ccm Harnstofflösung resp. 15 ccm Harnbarytmischung wurden vor dem Zusatz der Mercurinitratlösung mit einem Ueberschuss von reinem Calciumcarbonat versetzt, und das Ende der Titrirung an dem braunen Ring erkannt, den der Probetropfen in einem Brei von aufgeschlemmtem Natriumbicarbonat zeigt. (Letzteres muss nach Rautenberg, l. c. 57, frei von Natriumcarbonat sein.) Bei diesem Verfahren wird weniger Mercurinitratlösung verbraucht als bei dem von Liebig und von Pflüger (*diese Berichte* XIII, 780); eine Lösung, von der 1 ccm 10 mg Harnstoff entspricht, enthält nur ca. 60.186 g Quecksilber im Liter; der Säuregrad der Lösung ist hier nicht von so grosser Bedeutung. Die Resultate dieses einfachen Verfahrens sind genau. Nach Liebig soll man die bei Harnstofflösungen unter 2 pCt. zu hoch ausfallenden Resultate dadurch corrigiren, dass man die Differenz zwischen der Anzahl der verbrauchten ccm Quecksilberlösung und dem doppelten Volumen der Harnstofflösung, mit 0.02 multiplicirt, von jener Anzahl abzieht. Dieser »Verdünnungscoëfficient« ist aber nach Henneberg, Stohmann und Rautenberg (*Ann. Chem.* 124, 190) nicht constant und sollte für jede Quecksilberlösung besonders bestimmt werden; Verfasser bestimmte denselben für eine von ihm benutzte Lösung zu 0.03. Bei der Titrirung im Harn muss ferner eine Correction wegen des durch das vorhandene Chlornatrium verursachten Fehlers vorgenommen werden. Rautenberg (l. c.) schlug vor, denselben zu ermitteln, indem die mit Salpetersäure schwach angesäuerte

Harnbarytmischung mit der Quecksilberlösung bis zu bleibender Trübung titrirt wird. Habel und Fernholz (*diese Berichte* XIII, 2441, XIV, 2313) beanstandeten dieses Verfahren. Verfasser fand dasselbe anwendbar für den Harn von Pflanzenfressern, welcher nach Henneberg, Stohmann und Rautenberg (l. c. 186) von Hippursäure befreit war[1]). Für Menschenharn lieferte dasselbe schlechte Resultate; hier empfiehlt es sich, das Chlor mit Silbernitrat auszufällen, von dem ein geringer Ueberschuss die oben beschriebene Harnstofftitrirung nicht stört. Herter.

[1]) 200 ccm Harn, mit Salpetersäure angesäuert, zur Austreibung der Kohlensäure erwärmt, mit Magnesia neutralisirt, abgekühlt und zu 220 ccm aufgefüllt, mit 30 ccm Ferrinitrat versetzt und filtrirt.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45.46.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Untersuchungen über die Isomerie in der aromatischen Reihe. Neutralisationswärme der Oxybenzoësäuren von Berthelot und E. Werner (*Compt. rend.* 100, 1568). Die drei isomeren Oxybenzoësäuren wurden in verdünnter wässeriger Lösung (1 Molekulargewicht in 60—70 L) durch Natron successive neutralisirt. Eine Uebersicht der Resultate gewährt die folgende Zusammenstellung:

	Ortho-	Meta-	Para-	
	Oxybenzoësäure			
Erstes NaOH . .	12.91	12.80	12.73	Calorien
Zweites » . .	0.81	8.20	8.77	»
Drittes » . .	—	0.70	0.70	»

Weiterer Zusatz von NaOH bringt keine merkliche Wirkung mehr hervor. Es zeigt sich also, dass sich alle drei Säuren bei der Neutralisation gegen das erste Aequivalent der Base in gleicher Weise verhalten, etwa wie die Essigsäure oder die Milchsäure. Gegen das zweite NaOH aber verhalten sich die Säuren ungleich. Meta- und Paraoxybenzoësäure bringen eine Wärmemenge hervor, die ungefähr gleich der Neutralisationswärme des Phenols ist; bei der Orthosäure aber ist die thermische Wirkung des zweiten NaOH verschwindend klein. Dies entspricht genau den Erscheinungen, die früher (*diese Berichte* XVIII, Ref. 206) an den drei isomeren zweibasischen Phenolen gemacht wurden.

Gelegentlich wurde auch die Lösungswärme der drei Oxybenzoësäuren bestimmt. Dieselbe ist für die Orthosäure = —6.35 Calorien, für die Metasäure = —6.18 Calorien und für die Parasäure = —5.58 Calorien. Die letztere Säure bildet ein krystallisirtes Hydrat $C_7H_6O_3 + H_2O$, welches unter Entwickelung von 2.14 Calorien entsteht.

Horstmann.

Ueber den Grenzwerth der molekularen Gefrierpunktserniedrigung (abaissement moléculaire limite de congélation) in Wasser gelöster Stoffe von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 100, 1535). Verfasser sucht in eigenthümlicher Weise einen Grenzwerth zu bestimmen, welcher die Gefrierpunktserniedrigung durch je ein Molekulargewicht eines gelösten Stoffes bei äusserster Verdünnung angiebt, abgesehen jedoch von der Einwirkung der grossen Wassermenge auf die Constitution der gelösten Stoffe. Er glaubt, an diesen Grenzwerthen die bisher erkannten Regelmässigkeiten genauer bestätigen zu können. Horstmann.

Elektrochemische Studien. II. Abhandlung: Das Verdünnungsgesetz von Wilh. Ostwald (*Journ. f. prakt. Chem.* N. F. XXXI, 433). Die viel versprechende Erkenntniss, dass die Reaktionsfähigkeit der Säuren mit dem elektrischen Leitungsvermögen derselben in wässeriger Lösung proportional sei, schien in ihrer Tragweite wesentlich abgeschwächt, als die weitere Erfahrung lehrte, dass jene beiden Eigenschaften bei schwächeren Säuren sehr bedeutend durch den Grad der Verdünnung beeinflusst werden. Um der Schwierigkeit zu begegnen, war es nöthig, zunächst den Einfluss der Verdünnung näher zu verfolgen. Dabei ist es nun dem Verfasser gelungen, ein verhältnissmässig einfaches Gesetz aufzufinden, nach welchem mittelst einer charakteristischen Constanten für jede (einbasische) Säure das Leitungsvermögen bei beliebiger Verdünnung im Voraus berechnet werden kann. Dies gilt allerdings zunächst nur für sehr verdünnte Lösungen, die nicht mehr als 2—3 pCt. Säure enthalten.

Der Verfasser bezieht seine Angaben über das Leitungsvermögen auf eine Flüssigkeitsschicht, deren Dicke gleich 1 und deren Querschnitt so gross ist, dass in dem gesammten Flüssigkeitsvolum gerade ein Molekulargewicht der gelösten Säure enthalten ist. Die Leitungsfähigkeit einer solchen Schicht nennt er das molekulare Leitungsvermögen. Nun hatte sich schon früher als wahrscheinlich ergeben (*diese Berichte* XVIII, Ref. 96), dass das molekulare Leitungsvermögen verschiedener Säuren mit wachsender Verdünnung einem constanten Maximalwerth zustrebe, welcher von der Natur der Säuren nicht mehr abhängt. Dieser Schluss wird durch die jetzigen Beobachtungen an den starken einbasischen Säuren bestätigt. Es wurde bei den Messungen von Normallösungen der Säuren (1 Molekulargewicht in 1 L) ausgegangen und das Volum einer gegebenen Menge der Lösungen durch Wasserzusatz immer wieder verdoppelt, so dass der Grad der Verdünnung nach Potenzen von Zwei zunahm. Das molekulare Leitungsvermögen der betreffenden Säuren (Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Salpetersäure, Chlorsäure, Ueberchlorsäure) wächst unter diesen Umständen anfangs schneller, später langsamer,

bis etwa die 1024fache Verdünnung erreicht ist. Sie beträgt alsdann bei den genannten Säuren in der zufälligen Einheit des Verfassers 88.7 bis 89.6, während sie für die normalen Lösungen zwischen 77 und 80 lag. Bei noch grösseren Verdünnungen zeigte sich eine Abnahme des Leitungsvermögens, welche der Verfasser indessen glaubt vernachlässigen zu dürfen, weil sie sehr wahrscheinlich durch die unvermeidlichen Verunreinigungen des Wassers bedingt ist, die sich bei sehr grosser Verdünnung erst bemerklich machen. Mit Rücksicht auf den störenden Einfluss dieser Unreinheit schätzt der Verfasser den Grenzwerth des molekularen Leitungsvermögens für alle einbasischen Säuren ungefähr gleich 90.

Die schwächeren Säuren haben nun bei einfacher Verdünnung kleineres Leitungsvermögen als die genannten starken Säuren, zugleich aber wächst dasselbe viel stärker mit der Verdünnung. Wenn die Verdünnung von 1 auf 1024 zunimmt, so steigt das molekulare Leitungsvermögen der Jodsäure z. B. von 42.6 auf 83.1, der Monochloressigsäure von 5.0 auf 55.6, der Buttersäure von 0.4 auf 9.7 u. s. w. Ob auch bei diesen Säuren die Leitungsfähigkeit demselben Maximalwerthe zustrebt wie bei den stärkeren Säuren, lässt sich direct nicht entscheiden, weil der Maximalwerth erst bei sehr grossen Verdünnungen erreicht werden könnte, bei welchen sichere Messungen nicht mehr möglich sind. Aber es zeigt sich in anderer Weise, dass das Leitungsvermögen bei allen einbasischen Säuren nach demselben Gesetze durch die Verdünnung abgeändert wird. Wenn man nämlich die Lösungen verschiedener Säuren bei solcher Verdünnung nimmt, dass ihr molekulares Leitungsvermögen gleich gross ist, und diese Lösungen in gleichem Verhältnisse verdünnt, so wird auch das Leitungsvermögen der Säuren in gleichem Verhältnisse vermehrt. Es ist z. B. das molekulare Leitungsvermögen der Ameisensäure = 1.76 bei der Verdünnung 2 (ein Molekulargewicht in 2 L der Lösung), und nahezu ebenso gross (nämlich = 1.81) ist das Leitungsvermögen der Buttersäure bei der Verdünnung 32. Verdünnt man nun diese beiden Lösungen auf das 32fache (d. h. also die Ameisensäure auf 64, die Buttersäure auf 1024 per Molekulargewicht), so wird das Leitungsvermögen der Ameisensäure = 9.18 und das der Buttersäure = 9.74; verdünnt man beide auf das 256fache, so wird das Leitungsvermögen der Ameisensäure = 22.4 und das der Buttersäure = 23.8. In beiden Fällen bleibt also das Leitungsvermögen beider Säuren nahe gleich gross, wenn die Verdünnung in demselben Verhältnisse zunimmt. Dasselbe Resultat findet man in allen Fällen, wo das Leitungsvermögen zweier Säuren sich in denselben Grenzen bewegt, und darüber hinaus kann man durch graphische Darstellung deutlich erkennen, dass der Verlauf der Erscheinung bei allen einbasischen Säuren durch dasselbe Gesetz beherrscht wird. Alle Beobachtungen schliessen sich an eine und dieselbe Curve an,

wenn man das Leitungsvermögen als Ordinate, und das Verhältniss, nach welchem die Verdünnung zunimmt, als Abscisse wählt, — vorausgesetzt nur, dass man nicht von gleichen Verdünnungen ausgeht, sondern von solchen, bei welchen das Leitungsvermögen verschiedener Säuren gleich gross ist. Diese Curve, welche das Wachsthum des Leitungsvermögens mit steigender Verdünnung darstellt, steigt am schnellsten da, wo das Leitungsvermögen gleich der Hälfte des Maximalwerthes ist, und sie scheint sich von da an nach rückwärts dem Minimalwerthe Null, wie nach vorwärts dem Maximalwerthe asymptotisch zu nähern. Der Verfasser giebt einen mathematischen Ausdruck für den Verlauf der Curve, der sich jedoch bisher nicht rationell begründen liess.

Der charakteristische Unterschied verschiedener einbasischer Säuren hinsichtlich ihres elektrischen Leitungsvermögens (und der hiermit proportionalen Reactionsfähigkeit) wird somit durch diejenigen Verdünnungen angegeben, bei welchen ihr Leitungsvermögen gleich gross ist. Wenn die Verdünnung bekannt ist, bei welcher das Leitungsvermögen einer Säure einen gewissen Normalwerth erreicht, so lässt sich das Leitungsvermögen derselben Säure für jede andere Verdünnung mit Hülfe der erwähnten Curve berechnen.

Bei den mehrbasischen Säuren zeigen sich complicirtere Erscheinungen, aber auch hier ist es dem Verfasser gelungen, bemerkenswerthe Aufklärungen zu erhalten. Die früheren Beobachtungen liessen vermuthen, dass bei der Elektrolyse mehrbasischer Säuren nur eines der sauren Wasserstoffatome betheiligt sei, und dass dem entsprechend die Verdünnung ähnlich wie bei einbasischen Säuren auf das Leitungsvermögen wirke. Doch widersprachen dieser Ansicht die Erscheinungen bei der Schwefelsäure, und die neueren Versuche haben dargethan, dass das Leitungsvermögen mehrbasischer Säuren im Allgemeinen als eine Summe aufgefasst werden muss, zu welcher jedes der einzelnen Aequivalente der Säuren seinen Theil beiträgt. Diese einzelnen Aequivalente verhalten sich aber bekanntlich wie verschieden starke Säuren (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 93), und dem entsprechend ist ihr Beitrag zu dem Leitungsvermögen verschieden gross und wechselt in verschiedenem Verhältnisse mit der Verdünnung.

Zweibasische Säuren, deren zweites Aequivalent nur schwach sauren Charakter besitzt (wie z. B. die selenige oder die phosphorige Säure mit alkalisch reagirenden normalen Salzen), verhalten sich bei der Verdünnung genau wie einbasische Säuren; das molekulare Leitungsvermögen derselben nähert sich bei zunehmender Verdünnung dem Grenzwerthe von ca. 90. Das zweite Aequivalent würde erst bei sehr grosser Verdünnung merkbar zu dem Leitungsvermögen beitragen. — Bei der Malonsäure, und noch deutlicher bei der Oxalsäure, deren normale Salze neutral sind, macht sich das zweite Aequivalent in dem

Leitungsvermögen früher bemerklich; dieses wächst mit zunehmender Verdünnung schneller als bei den einbasischen Säuren und übersteigt schliesslich den öfter genannten Grenzwerth. — Bei der Schwefelsäure endlich, welche mit beiden Aequivalenten als starke Säure wirkt, beträgt das Leitungsvermögen schon in einfacher Verdünnung mehr als bei den starken einbasischen Säuren im Maximum, und nähert sich schliesslich dem Doppelten des Grenzwerthes, so als ob zwei Moleküle einer einbasischen Säure in der Lösung enthalten seien. Aehnlichen Verschiedenheiten begegnet man bei dreibasischen Säuren. Der Verfasser hofft mit der Zeit den Unterschied in der Stärke der einzelnen Aequivalente mehrbasischer Säuren mit Hülfe des Leitungsvermögens numerisch feststellen zu können. Horstmann.

Ueber die magnetische Circularpolarisation der Verbindungen im Verhältnisse zu deren chemischen Constitution, mit Bemerkungen über die Darstellung und specifischen Gewichte der untersuchten Körper von W. H. Perkin (*Journ. f. prakt. Chem.* N. F. XXXI, 481). Ueber den Inhalt ist bereits berichtet (*diese Berichte* XVII, Ref. 549) aus *Journ. chem. Soc.* 1884, 421.

Horstmann.

Ueber Spectroskopie mittelst strahlender Materie. Abwechselnde Auslöschung der Spectren des Yttriums und Samariums von William Crookes (*Compt. rend.* 100, 1495—1497). Wenn man im Rohr für strahlende Materie Gemische von Samarium- und Yttererde spectroskopisch untersucht, so zeigt sich bei einem Gehalt von 90—43 pCt. des ersteren Bestandtheils lediglich das Spectrum des Samariums mit dem Unterschied, dass die kaum sichtbare orange Linie des reinen Samariums nunmehr deutlich messbar ($1/\lambda_2 = 2693$) erscheint; bei einem Gehalt von 42 pCt. Samariumoxyd beobachtet man beide Spectren und von 39 pCt. abwärts fast nur das Ytterspectrum: bei 35 pCt. Samariumoxyd verräth sich die Anwesenheit dieses Elements nur durch zwei schwache grüne Streifen und die glänzende orange Linie (s. o.). Bezüglich der Empfindlichkeit des Spectralnachweises von Samarium fand Verfasser, dass 1 Theil Samarium auf 100 Theilen Calcium noch ein sehr glänzendes, auf 1.000.000 Theilen ein sehr schwaches Samariumspectrum giebt; bei 2.500.000 Theilen Calcium zeigt sich Samarium nur durch Verdunkelung der gelben Region. — Die anormale orange Linie ($1/\lambda_2 = 2693$) ist am intensivsten, wenn die Yttererde 80 pCt. Samariumoxyd enthält: fällt oder steigt der Samariumgehalt, so nimmt die Intensität ab; so lange sie hell ist, sind die übrigen Streifen des Samarium- und Ytterspectrums schwächer als sonst und verschwinden einige gänzlich. — Die Beobachtungen zeigen, dass die Spectralanalyse der chemischen Analyse nicht entrathen kann.

Gabriel.

Ammoniakspectrum durch Umkehrung des Inductionsstroms von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 101, 42—45). Wenn man in eine Ammoniaklösung, die als positiver Pol dient, den Inductionsfunken schlagen lässt, so zeigt sich zwischen den Polen ein gelbes kugel- oder kuppelförmiges Büschel, welches unten in eine Spitze ausläuft: um diese Spitze und gegen die Oberfläche der Flüssigkeit gerichtet zeigt sich eine grünliche, scharf begrenzte Scheibe, welche im Spectrokop eine schöne grüne Bande aufweist. Das Büschel zeigt ein aus einer grofsen Zahl verwaschener Linien bestehendes Spectrum, welches anscheinend identisch ist mit demjenigen der Ammoniakflamme (Dibbits und A. Mitscherlich) und dessen Hauptlinien vom Verfasser beschrieben werden. Gabriel.

Ueber den bei der Zerlegung des Wasserstoffsupersulfids auftretenden Schwefel von Maquenne (*Compt. rend.* 100, 1499—1500). Verfasser bemerkt, dass er bereits früher nach dem nämlichen Verfahren wie Sabatier (*diese Berichte* XVIII, 403 Ref.) Schwefel in Form von Blättchen erhalten hat; dieselben schmelzen bei 117°, haben die Dichte 2.045 und erscheinen als orthorhombische Prismen von 106° 20′, welche aus dem normalen Octaëder durch Verlängerung nach einer Richtung hervorgehen und keine neue Krystallform darstellen (vgl. die folgenden Referate). Gabriel.

Ueber die perlmutterartigen Schwefelkrystalle von D. Gernez (*Compt. rend.* 100, 1584—1585). Verfasser hält, entgegen dem Einwand Maquenne's (s. vorang. Ref.), die perlmutterartigen Krystalle nicht für octaëdrisch: dieselben bleiben nämlich, wenn man sie in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Alkohol u. s. w. bereitet hat und für die Abwesenheit octaëdrischer Krystalle sorgt, völlig durchsichtig und unverändert, gehen aber durch Berührung mit octaëdrischem Schwefel unter Trübung in letztere Modification über; derartig veränderte Krystalle hat Maquenne unter den Händen gehabt (vgl. auch folgendes Referat). Gabriel.

Ueber die Eigenschaften des Wasserstoffsupersulfids von P. Sabatier (*Compt. rend.* 100, 1585—1588). Das Wasserstoffsuperoxyd enthält neben dem Bisulfid nicht blos Schwefel (vgl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 403), sondern auch Schwefelwasserstoff, welchen man durch Druckverminderung entfernen kann. Das Supersulfid zersetzt sich durch Wärme, ist beständiger, wenn es Schwefel und Schwefelwasserstoff gelöst enthält, und sein Zerfall wird durch das Licht beschleunigt. Nach ihrem Verhalten gegen Supersulfid unterscheidet Verfasser 4 Körperklassen: 1) Ohne Wirkung sind Luft, Wasserstoff (beide trocken) und concentrirte Säuren. 2) Ohne Zersetzung lösen das Supersulfid: Schwefelkohlenstoff, Benzol u. s. w. 3) In der

3. Gruppe stehen die Substanzen, welche auf Schwefelwasserstoff oder Schwefel wirken: Jod, Brom und Kaliumpermanganat zerlegen aufser dem Schwefelwasserstoff zwar auch das Persulfid, doch ist ihre Wirkung langsam und derjenigen eines indifferenten Gases ähnlich, welches den Schwefelwasserstoff beständig entführt. 4) Gewisse Körper (Alkalien, Wasser, Alkohole, Aether) scheinen mit dem Bisulfid unbeständige, den Zerfall begünstigende Verbindungen einzugehen; so bedeckt sich das Bisulfid, wenn man es mit reinem oder schwefelwasserstoffgesättigtem Wasser übergiesst, mit einer milchigen Schicht, welche Schwefel enthält, der nicht in Schwefelkohlenstoff, aber in Aether löslich ist. Verfasser hält entgegen Maquenne den perlmutterartigen Schwefel für verschieden vom octaëdrischen (vgl. die beiden vorstehenden Referate).

Gabriel.

Ueber das Natriummethylat von de Forcrand (*Compt. rend.* **100**, 1500—1502). Beim Auflösen von 1 Aeq. Natrium (23 g) in 61 Aeq. Methylalkohol bei 16° entwickeln sich + 48.20 Cal. Die im Wasserstoffstrom bei 180—200° verdunstete Lösung hinterlässt alkoholfreies Natriummethylat (nebst etwas Natriumhydrat), dessen Lösungswärme in Wasser bei 16° 11.89 Cal. pro 1 Aeq. beträgt. Löst man Natrium in 5-6 Aeq. Methylalkohol und lässt die Krystallmasse auf Thontellern unter einer Glocke trocknen, so resultiren perlmutterglänzende Krystalle (natronhaltig) von der Formel CH_3NaO, CH_4O, deren Lösungswärme in Wasser bei 170° —5.05 Cal. pro 1 Aeq. (86 g) beträgt. Hieraus leitet Verfasser ab:

$$CH_4O \text{ flüssig} + \tfrac{1}{2}Na_2O \text{ fest} = CH_3NaO \text{ fest} + \tfrac{1}{2}H_2O \text{ fest} \quad + 18.32 \text{ Cal.}$$

$$CH_4O \text{ flüssig} + NaOH \text{ fest} = CH_3NaO \text{ fest} + H_2O \text{ fest} \quad + 1.32 \text{ Cal.}$$

$$CH_4O \text{ flüssig} + Na \text{ fest} = CH_3NaO \text{ fest} + H \quad + 33.19 \text{ Cal.}$$

$$CH_3NaO \text{ fest} + nCH_4O \text{ flüssig} = CH_3NaO, \text{ gel. in } nCH_4O \quad + 15.01 \text{ Cal.}$$

$$CH_3NaO \text{ fest} + CH_4O \text{ flüssig} = CH_3NaO, CH_4O \text{ fest} \quad + 8.84 \text{ Cal.}$$

$$2CH_4O \text{ flüssig} + Na \text{ fest} = CH_3NaO, CH_4O \text{ fest} + H \quad + 42.03 \text{ Cal.}$$

Verfasser betont im Hinweis auf vorstehende Zahlen die grosse Analogie zwischen Methylalkohol, Aethylalkohol und Wasser.

Gabriel.

Ueber die Flüchtigkeit bei den gechlorten Nitrilen von L. Henry (*Compt. rend.* 100, 1502—1505). Verfasser leitet aus den Siedepunktsdifferenzen, welche die Kohlenwasserstoffe, beim Vergleich mit ihren Chlor-, Stickstoff- und Chlorstickstoffsubstitutionsproducten (Nitrilen, gechlorten Nitrilen) zeigen, gewisse Regelmässigkeiten, Be-

ziehungen zur Constitution u. s. w. ab, welche aus den im Original angeführten Tabellen zu ersehen sind. Gabriel.

Ueber die Wirkung des Cadmiums auf Ammoniumnitrat von H. Morin (*Compt. rend.* 100, 1497—1499). Ammoniumacetatlösung, welche einige Augenblicke mit einem Cadmiumstreifen in Berührung bleibt, zeigt nach Schönbein (*Journ. pr. Chem.* 84, 193) die Reactionen der salpetrigen Säure. Verfasser giesst eine Ammoniumnitratlösung (durch Absättigen von Salpetersäure (1.3) mit concentrirtem Ammoniak erhalten) auf gekörntes Cadmium, wobei heftige Erhitzung eintritt, filtrirt und lässt das alkalisch reagirende Filtrat im diffusen Licht über Chlorcalcium verdunsten. Die dabei resultirenden Prismen zerfallen durch Wasser unter Abscheidung von Cadmiumoxyd, lassen sich aus Ammoniakwasser umkrystallisiren, zeigen die Zusammensetzung $CdO . N_2O_3 . H_2O + 2NH_3 . N_2O_3 . H_2O + CdO . 2NH_3$ und geben beim Erhitzen zunächst Ammoniak ab, entzünden sich dann, entwickeln rothe Dämpfe und hinterlassen Cadmiumoxyd (vgl. das folgende Referat). Gabriel.

Wirkung des trockenen Ammoniak-Ammoniumnitrats auf einige Metalle von G. Arth (*Compt. rend.* 100, 1588—1589). In die eine Biegung eines W-Rohrs bringt man das betreffende Metall, in die andere trockenes geschmolzenes Ammoniumnitrat, leitet bei 0° trockenes Ammoniak durch die Röhre, wobei sich das Ammoniumsalz verflüssigt, schmilzt die beiden Rohrenden zu und lässt durch Neigen des Rohrs die Lösung auf das Metall fliessen. Unter diesen Umständen löst sich Zink (ebenso Eisen, nicht Kupfer und Zinn), die Lösung erstarrt, und das Reactionsproduct enthält neben Ammoniak Zinkoxyd und salpetrigsaure Salze (vgl. das vorhergehende Referat). Gabriel.

Ueber die Lösung der Alkalihyposulfite in Essigsäure von E. Matthieu-Plessy (*Compt. rend.* 101, 59). Die Lösungen der Alkalihyposulfite werden von Essigsäure nur wenig zersetzt; eine kalt gesättigte Lösung schied, mit dem halben Volumen Essigsäure (8°) versetzt, in 3—4 Tagen nur circa $1^1/_2$ pCt. Schwefel aus und gab schönere Krystalle, als eine gleich starke, wässerige Lösung. Die saure Lösung erwärmt sich mit Magnesium und entwickelt stürmisch Wasserstoff und Schwefelwasserstoff, während sich nicht mehr Schwefel als aus der kalten Lösung abscheidet. Gabriel.

Ueber die Darstellung von krystallisirtem Magnesiumhydrat (künstlichem Brucit) und krystallisirtem Cadmiumhydrat von A. de Schulten (*Compt. rend.* 101, 72—73). 12 g Magnesiumchlorid ($MgCl_2 + 6 H_2O$) in 60 ccm Wasser werden mit Kaliumhydrat (340 g, circa 13 pCt. Wasser enthaltend) bis zur Lösung der Magnesia auf

210—220° oder mit 430 g Kaliumhydrat auf 180° erhitzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich die Kryställchen von Magnesiumhydrat, $MgO . H_2O$, ab, deren Dichte 2.36 bei 15° beträgt. In analoger Weise wird aus 10 g Cadmiumjodid, 150 ccm Wasser und 360 g Kali bei 135° Cadmiumhydrat, CdO, H_2O, vom spec. Gew. 4.79 bei 15° erhalten. Beide Hydrate bilden sehr flache, hexagonale Prismen. Wendet man Natron statt Kali an, so erhält man, ohne dass zuvor Lösung eintritt, krystallisirtes Magnesiumhydrat, aber kein krystallisirtes Cadmiumhydrat. Gabriel.

Ueber die Umwandlung des Schwefels. Prioritätsreclamation von Reicher und Ruys gelegentlich der neuen Mittheilungen von Gernez (*diese Berichte* XVIII, Ref. 400) von J. H. van't Hoff (*Compt. rend.* 100, 1539—1400). Reicher hat gefunden und im Jahre 1883 publicirt, dass 1) oberhalb einer bestimmten Temperatur octaëdrischer Schwefel in prismatischen übergeht, während sich unterhalb derselben die entgegengesetzte Wandlung vollzieht; 2) dass diese Uebergangstemperatur unter gewöhnlichem Druck bei 95.6° liegt und um 0.05° pro Atmosphäre steigt; und dass 3) diese Aenderung, ihre Richtung und Grösse den Principien der Thermodynamik entsprechen. Bezüglich Ruys' Beobachtung vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 248. Gabriel.

Wirkung der Hitze auf die Fluorochromate des Ammoniums und des Kaliums von G. Gore (*Chem. News* 52, 15). Das von Varenne entdeckte Ammoniumsalz, $NH_4Fl, 2CrO_3$, welches man aus Fluorwasserstoffsäure und Ammoniumbichromat gewinnen kann, zersetzt sich beim Erhitzen im Sinne der Gleichung:

$$2(NH_4FlCrO_3) = 2NH_4Fl + O_3 + Cr_2O_3.$$

Eine entsprechende Zersetzung erfährt das Kaliumsalz. Freies Fluor tritt bei diesen Zersetzungen nicht auf. Mylius.

Ueber die Anwendung von Elementen, Oxyden, Sulfiden und Sauerstoffsalzen zur Halogenübertragung von C. Willgerodt (*Journ. pr. Chem.* 31, 539—540). Als ausgezeichnete Chlor- und Bromüberträger beim Halogeniren aromatischer Substanzen haben sich erwiesen: Eisen, die Oxyde des Eisens, Eisensulfid, Eisensulfat, Spatheisenstein. Selbst eisenhaltiger Ziegelstein und eisenhaltiger Braunstein wirken noch übertragend. Mit Erfolg lassen sich auch Antimon, Zinn und ihre Oxyde verwenden. Weit geringere Uebertragungsfähigkeit zeigen Wismuth, Schwefel, Arsen und amorpher Phosphor. In Gegenwart von Natrium, Magnesium, Zink, Kupfer, Quecksilber, Nickel, Blei, Selen, Silicium und Kohlenstoff wird Benzol von Chlor bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr angegriffen, als ohne Zusatz der genannten Elemente. Schotten.

Apparate für chemische Laboratorien von Joh. Walter (*Journ. pr. Chem.* 31, 527—538). An Stelle der Salpetersäure wird in den Bunsen'schen Elementen eine Lösung von zweifach chromsaurem Natron angewendet, welches jetzt rein in den Handel kommt. Füllung und Entleerung geschieht durch mit Heber- und Saugvorrichtung versehene Flaschen. Grosse Kohleplatten werden aus einzelnen Kohlestäben, wie dieselben zur elektrischen Beleuchtung benutzt werden, zusammengesetzt. — Bei der Zusammenstellung eines praktischen Voltameters diente Lunge's bekanntes Nitrometer als Vorbild. Am unteren Ende der oben mit Glashahn und Trichter versehenen Bürette, in welcher das Knallgas entwickelt wird, ist ein Gummischlauch mit einer mit der Bürette ungefähr gleich grossen Glasröhre angefügt. Diese Vorrichtung gestattet, das Gas unter den Druck der äusseren Luft zu stellen, wenn man das Volumen derselben in der Bürette ablesen will. Schotten.

Saug- und Druckapparat nach A. Gawalowski (*Chem. Centralbl.* XVI, 465—467). Der durch Zeichnung erläuterte Apparat besteht aus zwei über einander stehenden, mit einander verbundenen Glasgefässen, aus deren oberem Wasser in das untere strömt, wodurch die Druckunterschiede erzeugt werden; ist das obere Gefäss leer geworden, so können die Gefässe durch einfache Drehvorrichtung mit einander vertauscht werden. Der Effect des Apparates kann nur ein geringer sein. Mylius.

Organische Chemie.

Ueber das Radical Cyanur und dessen Verbindungen mit Halogenen von Peter Claësson (*Bihang till K. Svenska Vet.-Akad. Handlingar* Bd. 10, No. 5). Verfasser hat gefunden, dass der bei Darstellung von Cyanurchlorid durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Cyanwasserstoff in Aether (Gautier's Methode) entstehende weisse Körper zum grossen Theile aus der Additionsverbindung von Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoff besteht. Es wird nur ca. 15 pCt. Cyanurchlorid gebildet. Eine viel bessere Ausbeute erhielt Verfasser bei Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel. Das folgende Verfahren führte am Besten zum Ziele. In 325 g wasserfreies Chloroform wurden 85 g trockene Blausäure (aus 500 g Blutlaugensalz) unter guter Abkühlung eingeleitet und in diese Lösung ein Strom von trockenem Chlor eingeführt. Es fand augenblicklich Absorption statt und entwickelte sich reichlich Chlorwasser-

stoff. Eine geringe Menge von der Doppelverbindung zwischen Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoff setzte sich in Form später erstarrender Oeltropfen ab. Wenn die Lösung mit Chlor gesättigt war, wurde sie 12 Stunden stehen gelassen, wobei etwas Chlorcyan neben Chlorwasserstoff entwich, dann am Rückflusskühler gekocht, abgegossen und das Chloroform abdestillirt, wobei Cyanurchlorid zurückblieb. Es wurden 130 g enthalten (70 pCt.). — Verfasser äussert die Ansicht, dass die Polymerisation des zuerst entstehenden Cyanchlorids hauptsächlich durch das überschüssige Chlor bewirkt wird. In Aetherlösung ist die Polymerisirung weit geringer, weil ein Ueberschuss von Chlor nicht vorhanden sein kann.

Verfasser hat das Verhalten des Cyanurchlorids zu Wasser und Alkohol untersucht. Ein Zwischenproduct, ein Cyanuroxychlorid, bei Uebergang des Chlorids in Cyanursäure, hat er nicht darstellen können. Er widerlegt die Angabe von Alex. Naumann und E. Vogt (*diese Berichte* III, 523), dass das feste Chlorcyan in Berührung mit salzsäurehaltigem Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt wird. Die von diesen Forschern beobachtete Bildung von Salmiak rührte unzweifelhaft von Cyanwasserstoff, Chlorwasserstoff her. Die Tricyangruppe zeigt sich im Gegentheil sehr beständig. — Bei Einwirkung von Cyanurchlorid auf Alkohole (Methyl-, Aethyl- und Amyl-) findet Verfasser die Bildung von freier Cyanursäure bestätigt. Zugleich entstehen die Chloride der Alkoholradicale. Mit Phenol entsteht ganz analog Cyanursäure und Chlorbenzol. Geringe Mengen von Cyansäurearten werden auch gebildet.

Das Cyanurjodid war bisher nicht bekannt. Verfasser hat es erhalten durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cyanurchlorid. Es wurden 57 pCt. Säure angewandt und längere Zeit stehen gelassen. Die neue Verbindung, welche doch nicht ganz chlorfrei erhalten wurde, bildet ein dunkelbraunes Pulver, welches in gewöhnlichen Lösungsmitteln ganz unlöslich ist. Von Wasser wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt. Bei 125° giebt es Cyanursäure und Jodwasserstoff. Die interessanteste Reaction erleidet dieser Körper beim trockenen Erhitzen. Er zerfällt nähmlich glatt in Paracyan und Jod. Die Reaction findet schon bei 200° statt, geht aber rascher erst bei 300°, besonders wenn die Joddämpfe durch einen Kohlensäurestrom entfernt werden. Weil Paracyan einfach aus Cyanurjodid entsteht (analog Cyan aus Quecksilbercyanid), betrachtet Verfasser dasselbe als freies Cyanur, $(CN)_3$. — Bei Erhitzen des unreinen chlorhaltigen Jodids entstehen geringe Mengen eines weissen Sublimats, welches sich als ein Monochlorcyanurjodid, $(CN)_3ClJ_2$, erwies. Hjelt.

Ueber normale Cyanurverbindungen von Peter Claësson (*Bihang till K. Svenska Vet.-Akad. Handlingar* Bd. 10, No. 6). Ausgehend von Cyanurchlorid hat Verfasser eine Anzahl Melamine und

Cyanursäureester dargestellt, welche ihrer Bildung und Zersetzung nach Derivate der normalen Cyanursäure sein müssen. Sie sind theilweise isomer mit früher bekannten Verbindungen, denen folglich eine Isostructur zukommt.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Cyanurchlorid entsteht das von Liebig entdeckte sog. Chlorocyanamid, ($C_3H_4ClN_5$). Dieser Körper ist nach Verfassers Untersuchungen Chlorcyanurdiamid. Er giebt mit Ammoniak auf 140° erhitzt Melamin, identisch mit dem aus Melam und aus Trithiocyansäureester erhaltenen. Melamin muss also eine normale Cyanurverbindung sein. Verfasser hat das noch unbekannte Doppelsalz zwischen Chlorwasserstoffmelamin und Platinchlorid dargestellt. Es ist leicht löslich in Wasser und besitzt die Zusammensetzung $(C_3N_3(NH_2)_3HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. — Wenn Cyanurchlorid in Aetherlösung mit Methylamin behandelt wird, entsteht Chlorcyanurdimethyldiamin, welches, bei 140° mit alkoholischem Methylamin erhitzt, Trimethylmelamin giebt. Dieses schmilzt bei 115° und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die Platinchloridverbindung, welche goldgelbe Prismen bildet, hat die Zusammensetzung $C_6H_{12}.N_6 2HCl, PtCl_4$. Mit Salzsäure auf 180° erhitzt entsteht Cyanursäure. Beim Erhitzen auf 360° destillirt das Melamin langsam, aber ohne Zersetzung. Das Destillat giebt mit Salzsäure nur Cyanursäure, keine Isocyanurverbindung. Die Verbindung ist also durchaus verschieden von Hofmann's Trimethylmelamin (*diese Berichte* III, 264), welches ein Isocyanurderivat ist. — Ganz analog entsteht das normale Triäthylmelamin, welches sich wie die Methylverbindung verhält, und ganz verschieden von dem durch Polymerisirung von Aethylcyanamid erhaltenen Triäthylmelamin ist (Hofmann, l. c.). Anilin und Cyanurchlorid geben das normale Triphenylmelamin, welches bei 223° schmilzt und keine basischen Eigenschaften zeigt. Mit Salzsäure bei 200° entsteht Cyanursäure und Anilin. Die früher bekannte isomere Verbindung schmilzt bei 102°, ist basisch, und giebt mit Salzsäure Phenylisocyanurat.

Auch das normale *p*-Tritolylmelamin hat Verfasser dargestellt. Es ist schwerlöslich in allen Lösungsmitteln und indifferent. — Wird Chlorcyanurdiamin mit alkoholischem Anilin erhitzt, so entsteht normales Monophenylmelamin, welches bei 284° schmilzt, basisch ist und mit Salzsäure Cyanursäure giebt. Die Platinchloridverbindung hat die Zusammensetzung $(C_3N_3.NH.C_6H_5(NH_2)_2, 2HCl)_2 + PtCl_4$.

Durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Chlorcyanurdiamin entsteht normales Thioammelin (ob identisch mit der von Ponomarew dargestellten Verbindung, ist unentschieden) und daraus erhält man durch Oxydation gewöhnliches Ammelin, welche Verbindungen folglich als normale zu betrachten sind. Als solche bezeichnet Verfasser auch

Melanurensäure (Ammelid), Thiomelanurensäuren und das Hexabenzylmelamin von Weith (*diese Berichte* VII, 843).

Durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf die entsprechenden Natriumalkoholate hat Verfasser Methyläthylisamyl und Phenylester der normalen Cyanursäure dargestellt. Der Methylester schmilzt bei 132° und geht bei Destillation theilweise in die isomere Isoverbindung über. Der Aethylester siedet unzersetzt bei 275° und erleidet hierbei keine Umwandlung. Der Isamylester ist syrupförmig und destillirt unter geringer Zersetzung über 360°. Das normale Phenylcyanurat schmilzt bei 224° und ist identisch mit dem von Hofmann durch Polymerisirung von Phenylcyanat dargestellten. Hjelt.

Ueber die Constitution der substituirten Cyanamide von Peter Claëson (*Bihang till K. Svenska Vet.-Akad. Handlingar* Bd. 10, No. 7.) Cyanamid polymerisirt sich zu Dicyandiamid und dieses geht in Melamin über, welches normale Constitution besitzt. Dicyandiamid geht leicht in Dicyandiamidin (Carbaminguanidin) über, welche Reaction eine weitere Stütze für die normale Constitution der erstgenannten Verbindung bildet. Cyanamid selbst ist deswegen auch als normal zu betrachten. Wie Verfasser zeigt, (siehe obiges Referat) polymerisiren sich dagegen die Methyl-, Aethyl- und Phenylcyanamide zu Isocyanurverbindungen (die Melamine von Hofmann). Sie reagiren neutral, aber verbinden sich (in Benzollösung) mit Chlorwasserstoff und zwar mit einem Molekül. Cyanamid bindet zwei Moleküle Chlorwasserstoff. Verfasser zieht aus diesem verschiedenen Verhalten den Schluss, dass die substituirten Cyanamide Isoverbindungen, Carbodiimide, sind. Die substituirten Cyanamide, welche aus Cyanchlorid und Aminen sich bilden, müssen durch Umlagerung der erst gebildeten normalen Verbindungen entstehen. Hjelt.

Studien in der Cuminreihe von O. Widman (*Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups.*, Ser. 3). In einer grossen, 164 Seiten umfassenden Abhandlung giebt Verfasser eine Zusammenstellung seiner Untersuchungen in der Cuminreihe. Die Untersuchungen beziehen sich theils auf die Natur der Propylgruppe in den Cumin- und Cymolreihen, theils bezwecken sie, aus Cuminol Verbindungen, welche Stickstoffkerne enthalten, darzustellen. Der grösste Theil dieser Untersuchungen war schon Gegenstand in *diesen Berichten* (XV, 166 und 2547; XVI, 2567 und 2577; XVII, 722, 1304 und 2282). Am Schluss der Abhandlung giebt Verfasser eine tabellarische Zusammenstellung aller bekannten Cumenylacrylsäurederivate, verglichen mit denjenigen der entsprechenden Zimmtsäurederivate. Hjelt.

Ueber die Oxydation der Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung von A. Saytzeff (*Journ. prakt. Chem.* 31, 541). Bei dieser Oxydation hat Saytzeff in Gemeinschaft mit

Syrnew Dioxystearinsäure erhalten, welche in rhombischen Blättchen krystallisirt, bei 136,5° schmilzt, bei der Behandlung mit Phosphortrijodid Monojodstearinsäure und bei der Reduction Stearinsäure liefert. Diese Dioxystearinsäure ist identisch mit derjenigen, welche Overbeck (*Ann. Chem. Pharm.* 140, 72) aus der Verbindung der Oelsäure mit Brom erhielt. Die Publication erfolgt mit Rücksicht auf die Mittheilung von Gröger (*diese Berichte* XVIII, 1268); eine ausführliche Beschreibung folgt nach Beendigung des Studiums der Oxydation der Elaïdinsäure. Schotten

Ueber die Reduction der sechsatomigen Alkohole von J. A. Le Bel und M. Wassermann (*Compt. rend.* 100, 1589—1591). Bouchardat hat durch Reduction des secundären Jodids aus Mannit mittelst Jodwasserstoffs bei 280° den Kohlenwasserstoff, $(CH_3)_2:C.C:(CH_3)_2$ vom Siedepunkt 59° erhalten, während man die normale Verbindung erwarten sollte. Verfasser haben den Versuch wiederholt und glauben neben der ersteren in der That die zweite Verbindung beobachtet zu haben. Da nun wahrscheinlich die normale Verbindung zuerst entstanden und nur durch die Hitze in die erstere übergegangen ist, so haben sie das secundäre Jodid des Mannits bei gewöhnlicher Temperatur mit Zink und Salzsäure reducirt, und liessen die entweichenden Gase zur Fixirung der flüchtigen Kohlenwasserstoffe durch schweres Petroleumöl streichen, darnach wurde der Wasserstoffapparat und das vorgelegte Oel erhitzt und, wie erwartet, der bei 68—69° siedende normale Kohlenwasserstoff erhalten. Gabriel.

Ueber eine neue Darstellung des Brenzcatechins von J. Meunier (*Compt. rend.* 100, 1591—1593). In kohlensäuregefüllten Röhren (100 ccm) werden 0.5 g Benzolhexachlorid mit 50 ccm Wasser 10 Stunden auf 190—200° erhitzt. Aus dem braungefärbten Rohrinhalt lässt sich Brenzcatechin isoliren; daneben ist Phenol und Salzsäure, nicht Pyrogallol, vorhanden. Gabriel.

Basen aus Ammoniak und Glucose von J. Tanret (*Compt. rend.* 100, 1540—1543). Ammoniak, substituirte Ammoniake und Ammoniumsalze organischer Säuren wirken auf Glucose unter Bildung von Basen ein. Man erhält eine solche Verbindung, wenn man 60 Theile Glucose mit 100 Theilen Ammoniak (25°) im geschlossenen Rohr 30—40 Stunden auf 100° erhitzt. Der entstandene schwärzliche Syrup enthält Ammoniumcarbonat, eine eiweissartige Substanz, Ammoniak, Ameisensäure (5—6 pCt., auf Glucose bezogen) und ca. 1.5 pCt. Basen. Letztere werden aus der Reactionsmasse mit Chloroform und aus diesem zum kleineren Theil mit Schwefelsäure ausgeschüttelt, dann mit Natron in Freiheit gesetzt und mit Chloroform oder Aether

aufgenommen. Das Chloroform ist trotz Schüttelns mit der überschüssigen Säure schwach alkalisch geblieben; man trocknet und verdunstet es, wobei ein Rückstand von $^1/_3$ fester und $^2/_3$ flüssiger Basen hinterbleibt. Die letzteren werden durch Wasserdampf oder durch Erhitzen auf 175—180° abdestillirt, sieden bei 136—160° und bestehen aus α-Glucosin, $C_6H_8N_2$, vom Siedepunkt 136° und β-Glucosin, $C_7H_{10}N_2$, vom Siedepunkt 160°; sie haben die Dichten 1.038 resp. 1.012 bei 0°, sind farblose, stark lichtbrechende, lebhaft riechende, optisch inactive Flüssigkeiten, werden durch Alkaloïdreagentien gefällt, reagiren schwach alkalisch, fällen kein Metalloxyd, bilden mit 1 HCl sowie mit 1 $AuCl_3$ Salze, vereinigen sich mit Jodwasserstoff, geben mit Salzsäure bei 100° oder mit Kalilauge kein Ammoniak, mit Hypobromid keinen Stickstoff und reagiren dem Anschein nach nicht mit salpetriger Säure.

Gabriel.

Ueber die angebliche auswählende Gährung von Maumené (*Compt. rend.* **100**, 1505—1507; vergl. Bourquelot, *diese Berichte* XVIII, Ref. 432). Verfasser bestreitet die Existenz einer auswählenden Gährung und macht darauf aufmerksam, dass im invertirten Zucker Glucose und Lävulose bei weitem nicht in äquivalenten Mengen vorhanden sind und überdies noch zwei andere Körper vorkommen. Die beiden letzteren sind zwar noch nicht genau charakterisirt, aber sicher nachgewiesen (vergl. des Verfassers Traité du sucre, I., 118—137); sie stören die Gährung und zwar vergährt der eine überhaupt nicht unter den gewöhnlichen Bedingungen, der andere erst nach Kochen mit wenig Säure oder nach längerer Zeit (vergl. d. folg. Ref.).

Gabriel.

Ueber die Zusamensetzung und Gährung des Invertzuckers von Em. Bourquelot (*Compt. rend.* **101**, 68—70). Gegen Maumené (vergl. vorang. Ref.) bemerkt Verfasser, dass er der verbreiteten Ansicht, Invertzucker sei ein Gemisch gleicher Aequivalente Glucose und Lävulose, allerdings beipflichte, da die Gährung in einem solchen Gemische genau ebenso verläuft wie im Invertzucker. Gabriel.

Ueber die Bildung des normalen Propylbenzols von Wispek und Zuber (*Bull. soc. chim.* **48**, 588). Anknüpfend an die Arbeit von Silva: Ueber die Darstellung einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe (vergl. *diese Berichte* XVIII, R. 333), in welcher derselbe angiebt, dass Isopropylbenzol indirect als secundäres Product bei der Einwirkung von Allylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehe, bringen Verfasser ihre Untersuchungen über denselben Gegenstand in Erinnerung, aus denen hervorgeht, dass bei dieser Reaction das normale Propylbenzol sich bildet (*diese Berichte* XVI, 2295). Ruhemann.

Ueber die Bildung des normalen Propylbenzols (Antwort auf vorstehende Erklärung) von R. D. Silva (*Bull. soc. chim.* **48**, 588—591). Als Erwiderung theilt Verfasser mit, dass er unter anderen Bedingungen gearbeitet habe, wie W. und Z., während letztere in der Kälte operirten, habe er das auf 70° erwärmte Gemenge oder Benzol und Aluminiumchlorid der Einwirkung des Allylchlorids preisgegeben, es kann sich daher in letzterem Falle Isopropylbenzol gebildet haben. Er bemerkt ferner, dass er die vorläufige Mittheilung (l. c.) gemacht habe, um ungestört weiterarbeiten zu können, ohne vorher, wie er es gewünscht hätte, die auf verschiedene Weise erhaltenen Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_6H_5 . C_3H_7$ sorgfältig mit einander verglichen zu haben.

Ruhemann.

Ueber das Monochloracetophenon von Henri Gauthier (*Bull. soc. chim.* **48**, 602—606). Durch schwaches Erwärmen von Chlorbenzol, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid erhielt Verfasser das im Kern substituirte Chloracetophenon, in welchem das Chloratom in der Parastellung sich befindet, da bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat Parachlorbenzoësäure (Schmelzp. 236°) entsteht. Das *p*-Chloracetophenon ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt bei 20°, siedet bei 230—231°, ist in Wasser fast unlöslich, wird von Alkohol und Aether in allen Verhältnissen aufgenommen.

Ruhemann.

Ueber die Einwirkung von Natriummercaptid auf Phenylester von R. Seifert (*Journ. pr. Chem.* **31**, 462—480). Werden gleichviel Moleküle Natriummercaptid und Diphenylcarbonat bei etwa 50° zusammengerieben, so resultirt Phenol und hochsiedende schwefelhaltige Körper, während ein Drittel des Carbonats unangegriffen bleibt. Bei Anwendung von 2 Molekülen Natriummercaptid auf ein Molekül Diphenylcarbonat bildet sich das in Wasser unlösliche Dithioäthylcarbonat, $CO(SC_2H_5)_2$ und Phenolnatrium. Aus Phenylformiat, welches durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Gemisch von Ameisensäure und Phenol dargestellt wurde (*diese Berichte* XV, 2908), konnte Thioäthylformiat nicht erhalten werden; es scheint schon in der Kälte von wässrigen Alkalien verseift zu werden. Beim Zusammenreiben von Phenylacetat mit etwas mehr als ein Aequivalent Natriummercaptid in einer mässig erwärmten Reibschale bildet sich Thioäthylacetat, $CH_3.CO.SC_2H_5$. Das auf gleiche Weise aus Diphenylsuccinat und Natriummercaptid dargestellte Dithioäthylsuccinat, $C_2H_4(COSC_2H_5)_2$, ist ein farbloses, sich nach einiger Zeit färbendes, lauchenartig riechendes, unter geringer Zersetzung bei 270—271° siedendes Oel. Trithioäthylcitrat, $C_3H_5O(COSC_2H_5)_3$, ist ein schwach gelbrothes, mercaptanähnlich riechendes Oel. Das zur Herstellung desselben verwendete Triphenylcitrat krystallisirt

aus Alkohol, in dem es in der Kälte wenig löslich ist, in Nadeln, Schmelzp. 124.5°. Phenylbenzoat liefert das bereits bekannte Thioäthylbenzoat. Phenylsalicylat, farblose rhombische Tafeln, Schmelzp. 42—42,5°, tauscht mit Natriummercaptid nur den Hydroxylwasserstoff gegen Natrium aus. Phenylmethylsalicylat, sechsseitige wahrscheinlich monokline Prismen, Schmelzp. 59°, in Gegenwart von absolutem Aether mit etwas mehr als der äquivalenten Mengen Natriummercaptid zusammengerieben, liefert Thioäthylmethylsalicylat als ein wasserhelles, unter 80 mm Druck bei 197 bis 198° siedendes, gleichzeitig nach Mercaptan und aromatisch riechendes Oel. Aus allen den mitgetheilten Reactionen folgt, dass das Phenol stärker saure Eigenschaften besitzt, als das Mercaptan. — Diäthylcarbonat entsteht, wenn Diphenylcarbonat, mit absolutem Aether übergossen, nach und nach und unter Abkühlung mit 2 Molekülen trocknen Natriumäthylats versetzt wird. — Wird Phenylsalicylat für sich mehrere Stunden erhitzt, so entweicht Kohlensäure, Phenol destillirt ab und im Rückstand bleibt Ortho-Benzophenonoxyd, welches durch Destillation und Umkrystallisiren aus Alkohol leicht zu reinigen ist. 2 Moleküle Phenylsalicylat liefern 1 Molekül *o*-Benzophenonoxyd, 1 Molekül Kohlensäure und 2 Moleküle Phenol. Dem Benzophenonoxyd giebt der Verfasser, wie Spiegler (*diese Berichte* XVII, 807), die Formel

$$\begin{array}{c} C_6H_4 . CO \\ \vdots \qquad \vdots \\ C_6H_4 . O \end{array} .$$

Schotten.

Ueber die Einwirkung des Kupfer-Zink-Paars auf Benzylbromid von Gladstone und Tribe (*Chem. soc.* 1885, I, 448—456). Während weder Ortho- noch Parabromtoluol vom Kupfer-Zink-Paar angegriffen werden, wird Benzylbromid mit solcher Heftigkeit zerlegt, dass man immer nur mit kleinen Quantitäten arbeiten kann, in der Weise, dass man ca. 15 g Benzylbromid auf 10 g des Paars giesst und am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erwärmt, bis keine Bromwasserstoffsäure mehr entweicht. Aether extrahirt dem Reactionsproduct Zinkbromid und α-Benzylen, (C_7H_6); Benzol dem Rückstand β-Benzylen. Beide Kohlenwasserstoffe sind amorph. Benzylchlorid scheint dieselben Körper zu liefern. Verläuft die Reaction in Gegenwart von trocknem Aether, so entsteht Dibenzyl und Toluol, letzteres wahrscheinlich erst durch die spätere Einwirkung von Wasser auf das in Aether gelöste Zinkbrombenzid, C_7H_7BrZn; denn beim Versetzen der ätherischen oder alkoholisch-ätherischen Lösung mit Wasser wird Zinkoxydhydrat abgeschieden. Toluol bildet sich auch wenn die Reaction in Gegenwart von absolutem Alkohol verläuft. In Gegenwart von Wasser entsteht wieder Toluol und Dibenzyl.

Schotten.

Notiz über die Oxydation des Phenols mittelst Nitrobenzol von M. Siegfried (*Journ. pr. Chem.* 81, 542). Schüttelt man eine Lösung von Phenol in überschüssiger 24procentiger Natronlauge in der Kälte mit Nitrobenzol, so färbt sich die Flüssigkeit sofort ziegelroth. Die Mischung, welche sich schon bei gelindem Erwärmen schwarz färbt, scheidet nach mehrstündigem Erhitzen auf 150° das Natronsalz der Oxalsäure ab. Ausserdem entsteht Kohlensäure. Das Nitrobenzol wird dabei zu Azobenzol reducirt. Schotten.

Ueber Cyananilin und einige Abkömmlinge desselben, vorläufige Mittheilung von A. Senf (*Journ. pr. Chem.* 81, 543). Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Eisessig gelöstes oder in Aether suspendirtes Cyananilin entsteht eine krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_{15}N_5O_5$, welche, für sich erhitzt oder mit Wasser gekocht, Isocyanphenyl abspaltet. In letzterem Falle wird aus der Lösung durch Natronlauge Cyananilin gefällt Längeres Behandeln des letzteren mit salpetriger Säure erzeugt eine Verbindung, welche, mit Natronlauge gekocht, *p*-Nitroanilin liefert. Isocyansaures Phenyl reagirt lebhaft auf Cyananilin unter Bildung von Diphenylharnstoff. Die Untersuchung der Einwirkungsproducte von Jodmethyl, Säurechloriden und Anhydriden ist noch im Gange; ebenso die des Cyanphenylhydrazins und Cyanmonobromanilins. Di- und Tribromanilin verbinden sich nicht mehr mit Cyan. Schotten.

Ueber Benzoïnanilid und Derivate desselben, vorläufige Mittheilung von K. Voigt (*Journ. pr. Chem.* 81, 544). Benzoïnanilid, gelbliche bei 101° schmelzende Nadeln, entsteht beim Erhitzen von Benzoïn mit Anilin im Rohr auf 200°. Von wässriger salpetriger Säure wird es in ein Nitrosoderivat, bei Ausschluss von Wasser in eine andere Verbindung verwandelt, von Essigsäureanhydrid in eine Acetverbindung. Schotten.

Ueber die reducirenden Eigenschaften des Pyrogallols: Wirkung auf Eisen- und Kupfersalze von P. Cazeneuve und G. Linossier (*Compt. rend.* 101, 56—59). Pyrogallol giebt mit Ferrosalzen eine blaue, mit Ferrisalzen eine rothbraune Färbung. Erstere ist nach Jacquemin (*diese Berichte* VI, 1265; VII, 657) eine Eisenoxydverbindung, weil bei ihrer Bildung gleichzeitig Luft oder Eisenoxyd vorhanden sein müssen; nach den Versuchen der Verfasser entsteht sie dagegen aus Eisenoxydulsalzen und oxydirter Pyrogallollösung (ist also eine Oxydulverbindung). Sie wird durch mineralische Säuren zersetzt. Eisenchlorid wird durch Pyrogallol reducirt, die dabei auftretende rothbraune Färbung ist lediglich die des oxydirten Pyrogallols, und sie macht der Blaufärbung Platz, wenn man die freie Säure mit Alkali oder einem Acetat etc. abstumpft. Die blaue Substanz wird leicht weiter oxydirt. Den Eisensalzen analog

verhalten sich Kupfersalze; so giebt Pyrogallol mit ammoniakalischem Kupferchlorür erst bei Luftzutritt eine braunschwarze Verbindung, es reducirt Kupfersulfat zu Oxydulsalz, und diese Lösung giebt mit Alkali selbst bei Luftabschluss die Schwarzfärbung, welche in Kupferacetat durch Pyrogallol ohne Alkalizusatz entsteht. Gabriel.

Wirkung von Chlor und Jod auf Pilocarpin von Chastaing (*Compt. rend.* 100, 1593—1594). Analog dem Brom (*diese Berichte* XVII, Ref. 26) wirkt Chlor auf Pilocarpin in Chloroformlösung: man erhält das Dichlorid des salzsauren Dichlorpilocarpins, $C_{11}H_{14}N_2Cl_2O_2 . HCl . Cl_2$, als durchsichtigen Firniss, welcher (nach 8—15 Wochen) in Krystallblättchen des Dichlorpilocarpinchlorhydrates, $C_{11}H_{14}N_2Cl_2O_2 . HCl$, übergeht; letzteres giebt mit Silberoxyd die freie Base als dickes Oel. Chlor und feuchtes Pilocarpin liefern die Base $C_{10}H_{14}N_2O_2Cl_2$. Aus Pilocarpin und Jod, beide in Chloroform gelöst, gewinnt man in nahezu festem Zustand Monojodpilocarpin, $C_{11}H_{15}N_2JO_2$, wenn man die Lösung verdunstet und den Rückstand mit Silberoxyd und Chloroform behandelt. Gabriel.

Natürliche Campheröle von Peter Mac Ewan (*Pharm. Journ.* III, 1045—1046). Es werden die Merkmale von 1. dem Camphoröl von Borneo (Dryobalanops aromatica und Camphora officinarum), 2. dem von Formosa, 3. dem von Japan (Laurus Camphora) beschrieben. Das japanische Camphoröl zeichnet sich durch einen Geruch nach Sassafras aus. Mylius.

Wirkung der Seleniate und Selenite auf die Alkaloïde. Neue Reaction des Codëins von Ph. Lafon (*Compt. rend.* 100, 1543—1544). Eine Lösung von 1 g Ammoniumselenit in 20 ccm concentrirter Schwefelsäure giebt mit Codeïn (noch unter 1 mg) eine prächtig grüne Farbe, welche bald in Rothbraun übergeht und durch ausgeschiedenes Selen bedingt zu sein scheint; von den übrigen Alkaloïden oder Glucosiden zeigt keines die nämliche Reaction, nur Morphin, welches aber leicht anderweitig zu identificiren ist, könnte bei dieser Reaction mit Codeïn verwechselt werden. Mit Natriumseleniat statt Ammoniumselenits erhält man dieselbe Färbung aber anscheinend schwieriger und schwächer. Gabriel.

Zur Geschichte des Weinfarbstoffes und der rothen Pflanzenfarbstoffe von Terreil (*Bull. soc. Chim.* 44, 2—6). Auf Zusatz von Salzsäure zu dem Weine und zu den Säften anderer Pflanzen werden langsam in der Kälte, schnell beim Kochen die Farbstoffe und Ulminsubstanzen gefällt, welche durch Alkohol, in dem letztere unlöslich sind, leicht von einander getrennt werden können. Die färbende Materie zeigt keine krystallinische Beschaffenheit, ist in Wasser unlöslich, wird von Alkohol leicht mit braunrother Farbe aufgenommen,

die indess durch Säuren in eine intensiv rothe, durch Alkalien in eine grüne, unter dem Einfluss des Sauerstoffs der Luft bald gelbbraun werdende, übergeht. Dieses Verhalten zeigen die Farbstoffe der meisten Pflanzen. Andere, wie Orseille, werden durch Salzsäure gleichfalls gefällt, sind jedoch in Alkali mit violetter Farbe löslich. Lackmus wird von Salzsäure gefällt, löst sich aber in Alkali mit blauer Farbe. Schliesslich giebt es noch rothe Farbstoffe, welche, wie derjenige der Runkelrübe, von Salzsäure verändert, aber nicht gefällt werden. Es sei noch erwähnt, dass Verfasser die Farbstoffe und Ulminsubstanzen des Weines und Campecheholzes der Analyse unterworfen hat, welche ergab, dass jene dieselbe procentische Zusammensetzung haben und dass für die Elemente das Verhältniss obwaltet C_2HO. Ruhemann.

Physiologische Chemie.

Ueber die beiderseitige Giftigkeit der organischen und anorganischen Bestandtheile des Urins von R. Lépine und P. Aubert (*Compt. rend.* **101**, 90—92). Wenn man, um einen Hund zu tödten, pro 1 kg Körpergewicht 60 ccm normalen Harn einspritzen muss, so hat die Lösung des Glührückstandes von etwas mehr, z. B. 65 ccm Harn den nämlichen Erfolg. Bei Fieberharn dagegen stellen sich die beiden Beträge auf 25 resp. 40 ccm, d. h. mit anderen Worten: es repräsentirt die Asche von normalem Harn mindestens 85 pCt., von gewissen Fieberharnen nur 55 pCt. der Gesammtgiftigkeit. Gabriel.

Ueber Aseptol (Phenol-*o*-sulfonsäure) von E. Serrant (*Compt. rend.* **100**, 1544—1547; vgl. *diese Berichte* XVIII, *Ref.* 451). Verfasser zeigt die Wirksamkeit des Aseptols durch folgende Versuche. Harn wird durch Zusatz von 1 pCt. Aseptol vor Fäulniss geschützt und in faulendem Harn durch 2 pCt. Aseptol die Fäulniss aufgehoben. Ebenso wirkt einprocentige Aseptollösung auf animalische Reste und verdorbenes Fleisch, eine Lösung von 2 pCt. auf Flusswasser, eine $^1/_2$procentige Lösung auf Bier. Latrinen- und Cloakenwässer werden durch dünne Aseptollösungen desinficirt. Aseptol wirkt nicht kaustisch und hat in 1—5procentiger Lösung angenehm sauren Geschmack. *p*- und *m*-Phenolsulfosäure sind dagegen nicht antiseptisch. Die *o*-Verbindung wird durch Vermischen gleicher Aequivalente Phenol und

Schwefelsäure, wobei man Temperaturerhöhung zu vermeiden hat, dargestellt. Gabriel.

Beitrag zum Studium der Antiseptica. Wirkung der Antiseptica auf höhere Organismen; Thymol von A. Mairet, Pilatte und Combemale (*Compt. rend.* **100**, 1547—1549). Fortsetzung (vgl. *diese Berichte* XVIII, *Ref.* 415). Thymol wurde in gesättigter, wässeriger Lösung, welche $^1/_{7500}$ enthält, oder in alkoholisch-alkalischer Lösung (1 g Thymol, 2 g Alkohol, 0.036 g Natron und beliebig viel Wasser) Hunden eingespritzt. Die Thiere starben, wenn die Dosis Thymol 0.03 g pro 1 kg Körpergewicht überschritt. Verfasser schildern ausführlich die physiologischen Erscheinungen während und nach der Injection. Gabriel.

Untersuchungen über das Pflanzenwachsthum. — Ueber die Carbonate in den lebenden Pflanzen von Berthelot und André (*Compt. rend.* **101**, 24—30). Die Versuche der Verfasser zeigen die beträchtliche, vielleicht durchgängige Verbreitung der Carbonate im Pflanzenreich und beleuchten die Oxydations- und Respirationsvorgänge in den Pflanzengeweben. Verfasser bestimmten die löslichen und unlöslichen Carbonate in den verschiedenen Pflanzentheilen wie Stamm, Wurzeln, Blätter, Blüthen in den verschiedenen Entwicklungsstadien; die freie Kohlensäure wurde durch Kochen oder wiederholtes Auspumpen ermittelt, dann Salzsäure hinzugefügt und die entwickelte Kohlensäure durch einen Luftstrom ausgetrieben. In Chenopodium quinoa war das Verhältniss der Kohlensäure in den unlöslichen zu derjenigen in den löslichen Carbonaten wie 4 : 1, das Maximum der Carbonate war im Stamm (rührt also nicht aus dem Boden her); in Amarantus caudatus fanden sich die Carbonate hauptsächlich in der Wurzel und waren zu $^2/_3$ unlöslich, in Rumex acetosa sind nur unlösliche Carbonate vorhanden, die Wurzel ist frei davon; Tropaeolum majus enthält nur lösliche, Oxalis stricta nur unlösliche Carbonate. Wurzeln, Blätter und Blüthen enthalten vorwiegend freie Kohlensäure, der Stamm anscheinend Bicarbonate. Durch mehrtägige Aufbewahrung einer Pflanze unter Wasser nimmt, durch Gährungen bedingt, der Kohlensäuregehalt zu, ebenso durch den Zerfall gewisser Bestandtheile und zuweilen durch längeres Kochen. — Der Gehalt des Pflanzensaftes an Bicarbonaten ist von Bedeutung hinsichtlich der Einwirkung der Luft; sie neigen zur Bildung von Carbonaten, in deren Gegenwart die Oxydation energischer verläuft. Durch die Gegenwart von Bicarbonaten, welche bekanntlich leicht Kohlensäure abgeben und wiederaufnehmen, erklärt sich ferner das schwankende Verhältniss zwischen dem in der Pflanze enthaltenen Sauerstoff und Kohlendioxyd (vgl. z. B. *diese Berichte* XVIII, *Ref.* 387). Der »Wasserstoffüberschuss« (vgl. Schlösing, l. c.) in den Pflanzengeweben lässt sich den stickstoffhaltigen, insbesondere den Eiweisskörpern zuschreiben. Gabriel.

Zur Lehre von der hyalinen (wachsartigen) Degeneration der glatten Muskelfasern von Rudolf Beneke (*Arch. f. pathol. Anat.* 99, 71—98). Herter.

Untersuchungen über Koch's Kommabacillus von Victor Babes (*Progrès médical,* 6. December 1884, *Arch. f. pathol. Anat.* 99, 148—163). Verfasser studirte mit Unterstützung von Cornil und Koch den bei der asiatischen Cholera im Darm sich findenden Kommabacillus. Dieser Bacillus wird durch allmähliche Erwärmung auf 70° sowie durch schnelle Erwärmung auf 80° getödtet. Seine Entwickelung wird verhindert durch Quecksilberchlorid 1 : 15000, Kupfersulfat 1 : 3000—5000, Jod 1 : 600—800, Brom 1 : 600, Alkohol 1 : 15, Essigsäure 1 : 2000, Phenol 1 : 1000, Salicylsäure 1 : 800—900, Thymol 1 : 9000—10000, Chininsulfat 1 : 800; er ist also gegen Desinfectionsmittel resistenter als die meisten anderen Bacterien. Herter.

Ueber die Wirkungen einiger Körper im sogenannten Status nascendi von F. Falk (*Arch. f. pathol. Anat.* 99, 164—174). Lewin (l. c. 74, 220, 1878) gab an, dass der aus eingeführtem Natriumsulfantimoniat im Blut von Thieren sich abspaltende Schwefelwasserstoff hier den Hoppe-Seyler'schen Sulfomethämoglobinstreif hervorruft, der sonst nur bei Einwirkung von viel Schwefelwasserstoff auf Blut ausserhalb des Körpers beobachtet wurde. Falk, welcher mit Unterstützung von Baumann und Kossel arbeitete, sah dagegen diesen Streif unter Umständen auch im Blute von Fröschen nach subcutaner Injection von Schwefelwasserstoff und vermisste ihn nach Einführung von Natriumsulfantimoniat, im Falle der Tod rasch eintrat. Verfasser verglich ferner die Wirkung der Blausäure, welche sich aus Amygdalin unter dem Einfluss von Emulsin im Körper abspaltet mit der präformirt eingeführten, indem er Gemische von Amygdalinlösungen und Süssmandelextracten entweder sofort nach der Vermischung oder nach 24stündigem Stehen Kaninchen in das Peritoneum oder in die Iugularvene einbrachte. Stets wirkten die Injectionen im ersteren Falle schwächer; qualitative Abweichungen waren nicht zu beobachten. Mit myronsaurem Kali, welches unter dem Einfluss von Myrosin giftiges Allylsenföl bildet, und mit Arbutin, aus welchem Emulsin das die Temperatur herabsetzende Hydrochinon abspaltet, wurden ähnliche Resultate erhalten. Sie erklären sich aus der stetigen Ausscheidung der im Körper allmählich gebildeten Substanzen, welche der Anhäufung derselben im Blute entgegenwirkt. Verfasser überzeugte sich, dass das Acetonitril bei subcutaner Einführung zwar nicht so indifferent ist, wie es Pelikan[1])

[1]) Beiträge zur gerichtlichen Medicin u. s. w. Würzburg 1858.

und Giacosa[1]) bei innerlicher Darreichung fanden, dass aber das isomere Isonitril viel giftiger wirkt, als nach den Angaben von Gautier[2]) und Maximowitsch[3]) anzunehmen war. Herter.

Der Hauptsitz der aromatischen Verbindungen, speciell des Resorcins, im Säugethierkörper von Justus Andeer (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1884, 913—914, 1885, 1—2). Im Euter der Kühe findet sich nach Verfasser weder Resorcin noch Orcin, wohl aber Phenol, in dem dem Euter benachbarten Fettgewebe dagegen Resorcin, welches er als Vorstufe des Phenol betrachtet, ferner Anisol, Cymol, Thymol, Cuminol. Diesen aromatischen Substanzen, welche aus der Nahrung stammen, legt Verfasser Bedeutung bei für den Geschmack und die Conservirung der Milch. — Im Euter fand er ferner Pepton. Herter.

Der Stoffwechsel von fünf Kindern im Alter von 5 bis 15 Jahren von W. Camerer (*Zeitschr. f. Biolog.* 20, 566—583). Im Anschluss an frühere Beobachtungen (*diese Berichte* XIV, 2289, XVI, 93, 256, XVII, 587) stellte Verfasser in der Zeit von October 1882 bis October 1883 6 Versuchsreihen von je 4 Tagen an, in welchen die täglichen Ausscheidungen analysirt wurden. Kind I und II litten im Mai 1883 an leichter, achttägiger Diphtheritis. Folgende Tabelle giebt die wichtigsten von Camerer festgestellten Mittelzahlen.

Kind	Mittleres Körpergewicht kg	Mittlere tägliche Ausscheidung pro kg Körpergewicht			
		Harn g	Harnstoff g	Perspiration g	Stickstoff der Faeces g
I.	35.7	26.7	0.50	19.2	1.27
II.	32.6	34.3	0.54	18.7	1.12
III.	25.1	36.7	0.69	26.7	1.93
IV.	18.8	38.7	0.74	31.3	0.90
V.	16.2	45.5	0.76	31.9	1.21

Mit zunehmendem Alter sinkt die relative Menge des Eiweiss in der Nahrung, doch erfolgt dieses Sinken nicht so regelmässig, wie Hasse meint (*diese Berichte* XVI, 432); folgende Zusammenstellung der täglichen Eiweissaufnahme pro 1 kg Körpergewicht zeigt bei gleichaltrigen Kindern nicht unerhebliche Differenzen.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2934.
[2]) Ann. chim. phys. 1869.
[3]) Petersburg. med. Wochenschr. 1877, No. 38.

Alter der Kinder in Jahren	14½	12½	10½	9	7	5	4¼	3½	2¼	2
Eiweiss pro kg . . .	2.0	2.1	2.2	2.6	2.9	3.8	3.6	3.6	3.9	4.2
	1.8	2.0	2.6	2.7	2.7	3.3	—	2.9	4.1	—
	—	—	2.6	2.8	—	3.1	—	3.4	—	—
	—	—	2.1	—	—	2.9	—	3.5	—	—

Auch bei demselben Kind treten innerhalb des Versuchsjahres erhebliche Schwankungen der Eiweissaufnahme hervor. Weiteres über diese und andere Details im Original. In analytischer Hinsicht ist zu erwähnen, dass getrocknete Faeces auch bei längerer Aufbewahrung keinen Verlust an Stickstoff erleiden. Herter.

Ist anzunehmen, dass der normale menschliche Harn Cystin oder diesem nahestehende Verbindungen enthalte? von Stadthagen (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 129—138). Bekanntlich enthält der normale Harn neben dem Schwefel der präformirten und der gepaarten Schwefelsäure eine nicht unerhebliche Menge Schwefel in organischer Bindung. Die bekannten organischen Schwefelverbindungen des Harns sind nicht in genügender Menge vertreten, um den gesammten unvollständig oxydirten Schwefel zu decken; nach Salkowski (Salkowski und Leube, *Die Lehre vom Harn*, Berlin 1882, 161) und anderen steht der ungedeckte Rest vielleicht mit dem Cystin in Zusammenhang, welches in seltenen Fällen Sedimente im Harn bildet. Külz (*Sitzungsber.*, Marburg 1875, 77) bestreitet dagegen das Vorkommen des schwer löslichen Cystin im normalen Harn. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde Verfasser erst von Herter, dann von Kossel unterstützt. Zum Nachweis eines Cystin-ähnlichen Körpers diente im Allgemeinen das beim Kochen mit bleihaltiger Natronlauge sich bildende Bleisulfid. Da es nicht gelang, den das Sulfid abspaltenden Körper durch Fällungsmittel quantitativ abzuscheiden, so wurde die quantitative Bestimmung desselben durch Dosirung des gebildeten Sulfids ausgeführt. 1—2 L Harn wurden mit Kalilauge stark alkalisirt, auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft, nach Zusatz alkalischer Bleioxydhydratlösung eine Viertelstunde gekocht, die Lösung mit verdünnter Essigsäure übersättigt, erwärmt; der erhaltene Niederschlag wurde zur Lösung von Rhodanblei mit Essigsäure gewaschen, auf einem Filter gesammelt, mit Zink und Salzsäure zerlegt und der aus dem Bleisulfid entwickelte Schwefelwasserstoff in Silbernitratlösung aufgefangen. (Oefter wurde auch Zinkoxydhydrat statt Bleioxydhydrat angewandt, nach dem Kochen des alkalisirten Harns Salmiaklösung zugegeben, nach 24stündigem Stehen das gebildete Zinksulfid mit Natronlauge und Salmiaklösung oder mit ver-

dünnter Essigsäure gewaschen und mit Zink und Schwefelsäure zersetzt.) Der in der vorgelegten Silbernitratlösung gebildete Niederschlag wurde abfiltrirt, durch Schmelzen mit Salpeter und Soda oxydirt und die gebildete Schwefelsäure bestimmt. Nach diesem Verfahren erhielt Verfasser 2 negative Resultate, in 10 anderen Fällen erhielt er 1—4 mg, im Mittel 2 mg Baryumsulfat, entsprechend weniger als 0.3 mg Schwefel pro Liter. Diese geringen Schwefelmengen könnten auch von Albuminstoffen herrühren, jedenfalls würde nach obigen Bestimmungen der normale Harn nur äufserst geringe Quantitäten von Cystin-ähnlichen Körpern enthalten. Dafür spricht auch der Umstand, dass nach Ausfällung des Rhodan mit salpetersaurer Silbernitratlösung aus dem Harn Verfasser bei Einwirkung von Zink und Salzsäure keine Schwefelwasserstoffentwickelung mehr nachweisen konnte. Herter.

Analytische Chemie.

Ein Beitrag zur quantitativen Spectralanalyse von Föhr (*Chem.-Ztg.* 9, 1013). Bezugnehmend auf den Artikel von Bell »über die spectroskopische Bestimmung des Lithiums« (*diese Berichte* XVIII, R. 390) empfiehlt Verfasser, die zu untersuchende Lösung so weit zu verdünnen, bis ein Tropfen der Mischung an einem Platindrahte eben die Li_α-Linie aufblitzen lässt und den Gehalt aus der Proportion des Volumens der Flüssigkeit mit dem Volumen einer Normallösung zu ermitteln, welche bis zu demselben Punkte verdünnt worden ist, anstatt, wie Bell vorschreibt, bis zum Verschwinden des Spectrums zu verdünnen. Am Schlusse macht Verfasser auf die Vorsichtsmaassregeln, die bei der spectrometrischen Bestimmung zu beachten sind und ferner auf die Schwierigkeiten aufmerksam, welche dieser Art der Analyse »Spectrometrie« entgegentreten. Ruhemann.

Akustische Methoden zur Bestimmung der Dampfdichten von F. J. Yeatman (*Pharm. Journ.* III, 1069—1070). Goldschmidt (*diese Berichte* XIII, 768) bestimmt die Dampfdichte aus der Schwingungszahl des Tones, welchen ein mit Dampf gefülltes Glasrohr beim Anklopfen giebt, verglichen mit der Schwingungszahl eines mit Luft gefüllten Rohres von gleicher Länge, wobei die Relation gilt:

$$d = \left(\frac{N}{n}\right)^2 = \left(\frac{\text{Luftton}}{\text{Gaston}}\right)^2.$$

Der Verfasser zieht es vor als Grundlage zur Bestimmung der Dichte

das Verhältniss der Längen einer Luft- und einer Gassäule zu nehmen, welche einer bestimmten Tonhöhe entsprechen. Während die Länge des mit dem Gase gefüllten Probirrohrs als feststehend betrachtet wird, ist das mit Luft gefüllte Rohr mit einem Stempel versehen, welcher die Luftsäule beliebig zu verlängern oder zu verkürzen gestattet bis bei dem Anklopfen (oder Oeffnen) der Röhren der gleiche Ton erschallt; ein musikalisches Instrument ist hierbei natürlich entbehrlich. $D = \left(\frac{L}{l}\right)^2 = \left(\frac{\text{Länge der Luftsäule}}{\text{Länge der Dampfsäule}}\right)^2$. Wird eine Correction für die Temperatur ausgeführt, so wird die Dampfdichte zu hoch gefunden, da die Elasticität des erhitzten Dampfes durch innere Strahlung etwas verringert ist und somit die Schwingungszahl zu niedrig ausfällt. Die Schlüsse, welche aus diesen Versuchen gezogen werden, sind, dass die physikalischen Differenzen zwischen den Dämpfen zu gross sind als dass die akustische Methode zur Bestimmung der Dampfdichte wissenschaftlich genaue Resultate geben könnte; aber sollte es einfach verlangt werden das Molekulargewicht einer Substanz kennen zu lernen, deren procentische Zusammensetzung bereits bestimmt ist, so würde sie eine schnelle und genügend genaue Methode bilden. Mylius.

Neues Verfahren zur Erkennung und schnellen Bestimmung kleiner Mengen Salpetersäure in Luft, Wasser, Boden etc. von Al. Grandval und H. Lajoux (*Compt. rend.* 101, 62—65). Ein gemessenes Volumen der das Nitrat enthaltenden Lösung wird zur Trockniss eingedampft, der Rückstand mit einer hinlänglichen Menge einer Lösung von 3 g Phenol in 37 g Schwefelsäurehydrat versetzt, darnach Wasser und endlich überschüssiges Ammoniak hinzugefügt: Die Färbung der entstandenen Ammoniumpikratlösung wird in einem Colorimeter mit einer Pikratlösung bekannten Gehalts verglichen und darauf die Menge des Nitrats berechnet. Auf diese Weise wurde in 50 L Luft bei resp. vor einem Gewitter 0.288 resp. 0.299, in 1 L Gewitterregen 1.94 resp. 0.948 und in verschiedenen Wässern 9.14 bis 20.15 mg N_2O_5 gefunden. Zur Prüfung eines Wassers genügen schon 10 ccm. Gabriel.

Ueber die Bestimmung der Carbonate und Bicarbonate durch titrirte Lösungen von R. Engel und J. Ville (*Bull. Soc. chim.* 44, 17—18). Verfasser geben als neuen Indicator das Poirrier'sche Blau C. L. B. an, welches die Bestimmung der freien Basen in Gegenwart von Carbonaten gestattet. Die Lösung dieses Reagens bleibt bei Anwesenheit von Carbonaten der Alkalimetalle blau und wird unter dem Einfluss kaustischer Alkalien roth. Ruhemann.

Bestimmung des metallischen Zinks im Zinkstaub von Morton Liebschütz (*Amer. chem. soc.* 7, 136—137). Zur schnellen Schätzung des metallischen Zinks im Zinkstaub empfiehlt Verfasser

letzteren nach Beseitigung des Eisens durch einen Magneten mit Alkohol zu vermischen, alsdann unter Umrühren auf einmal eine warme neutrale Kupfersulfatlösung (5 g Sulfat auf, 1 g Zinkstaub) hinzu zu setzen und einige Augenblicke zu digeriren. Nach Entfernung der Metalloxyde durch wenige Tropfen verdünnter Schwefelsäure löst man das gesammelte, gut gewaschene Kupfer in Salpetersäure, verdünnt auf ein bestimmtes Volumen und ermittelt die Menge des ersteren durch Titration mit Cyankalium. Das Gewicht des Kupfers mit 1.031 multiplicirt giebt die Menge des metallischen Zinks. Bei Anwesenheit von Blei, welches bei der maassanalytischen Bestimmung des Kupfers störend ist, wird dasselbe zuvor durch Schwefelsäure ausgefällt.

Ruhemann.

Ueber ein neues Verfahren der Cadmiumbestimmung von Ad. Carnot und P. M. Proromant (*Compt. rend.* 101, 59—62). Aus neutraler Cadmiumlösung wird bei Gegenwart von Ammoniumchlorid bei 60° durch Phosphorsalz das Cadmium als Cadmiumammoniumphosphat $Cd.NH_4.PO_4$ gefällt; dies Salz enthält, bei 40° getrocknet, $1 H_2O$, ist perlmutterglänzend, krystallinisch, leicht filtrirbar, wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, lässt sich nahezu ohne Verlust nach dem Trocknen vom Filter loslösen und geht durch Glühen in $Cd_2P_2O_7$ über. Durch Gegenwart freier Essigsäure oder grösserer Mengen von Alkaliacetaten wird die Bestimmung ungenau.

Gabriel.

Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure in zur Düngung bestimmten Phosphaten von E. Aubin (*Compt. rend.* 100, 1595 bis 1596). 1 g des gepulverten Phosphates wird 10 Minuten mit 10 ccm Salzsäure gekocht, mit 10 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Natriumacetat in Essigsäure von 8° AB versetzt, dann auf 40—50 ccm verdünnt und 4—5 g Ammoniumoxalat zur siedenden Lösung hinzugefügt; hierbei fallen Kieselsäure, Kalk und Fluorcalcium, welche sonst die spätere Fällung von Ammoniummagnesiumphosphat verunreinigen würden. Man filtrirt, wäscht aus, setzt zum Filtrat 20 ccm Ammoniumcitrat um Eisen und Thonerde in Lösung zu halten und fällt dann mit Magnesiamixtur: schliesslich soll das Flüssigkeitsvolumen 250 ccm mit einem Gehalt von 40—50 ccm Ammoniak betragen. Gabriel.

Bestimmung von Eisen und Aluminium in Gegenwart von Phosphorsäure von M. Kretzschmar (*Chemiker-Zeitung* IX, 942). Es wird vorgeschlagen, das Eisen (und die Thonerde) als Phosphat in essigsaurer Lösung zu fällen und im Niederschlage die Phosphorsäure zu bestimmen; der Inhalt an Eisen (Thonerde) ergiebt sich aus der Differenz. Mylius.

Prüfung von Nickelstücken in der Münze von W. Chandler Roberts (*Pharm. Journ.* III, 1072). Kupfer und Nickel werden beide elektrolytisch bestimmt; das Kupfer wird aus schwefelsaurer

Lösung abgeschieden; zur Abscheidung des Nickels wird die kupferfreie Lösung mit Ammoniak übersättigt. Mylius.

Empfindlichkeit einiger Proben auf Antimon und Arsen von Samuel Rideal (*Chem. News* **51**, 292). Für den Nachweis des Antimons wird ein mit Platindraht umwundener Eisendraht benützt; zum Nachweis des Arsens ist der Platindraht durch Kupferdraht ersetzt; die Metallbeschläge zeigen sich noch in ausserordentlich schwachen Lösungen; ein grauer Beschlag von Arsen auf dem Kupferdraht ist noch erkennbar, wenn eine Lösung von 0.000015 g arseniger Säure in 1 ccm zur Anwendung kommt. Mylius.

Silberjodid als Löthrohrreagens von P. Casamajor (*Chem. News* 52, 1—2). Mit Anlehnung an die Versuche von Wheeler und Luedeking (vergl. *diese Berichte* XVIII, 299 *R.*) verwendet Verfasser Silberjodid als Löthrohrreagens, indem er es mit der zu prüfenden Substanz gemischt im offenen Glasrohr der Löthrohrflamme aussetzt; die Farbe der sublimirenden Jodide ist für einige Metalle charakteristisch. Mylius.

Bestimmung des Schwefels im Stahl und Eisen von J. Peter (*Bull. soc. chim.* 44, 16). Die Methode beruht auf der Oxydation des aus dem Material mittelst Salzsäure entwickelten Schwefelwasserstoffes durch Kaliumpermanganat und der Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure als Baryumsulfat. Ruhemann.

Ueber die Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl von Thomas Turner (*Chem. News* **52**, 15—17). Das Eisen wird mit einer Lösung von Ammonium-Kupferchlorid behandelt. Der Rückstand, welcher frei von Kupfer ist, wird durch Filtration in einem einerseits verengten Verbrennungsrohr auf Sand und Asbest niedergeschlagen, mit Wasser gewaschen, durch einen erwärmten Luftstrom getrocknet und in einem kleinen (abgebildeten) Ofen im Luftstrom verbrannt. Mylius.

Eine neue und schnelle Methode zur Analyse des Neusilbers von Thomas Moore (*Chem. News* 52, 20—21). Aus der von der Salpetersäure befreiten Lösung der Legirung wird das Kupfer als Sulfid niedergeschlagen, gewaschen, in Cyankalium gelöst und aus dieser Lösung nach dem Erhitzen mit Ammoniumcarbonat durch Elektrolyse gewonnen. Das Filtrat vom Kupferniederschlage wird zur Trockene verdampft, der Rückstand mit verdünntem Cyankalium in Lösung gebracht. Wird die Lösung nun mit farblosem Schwefelammonium versetzt und gekocht, bis die Dämpfe nicht mehr Lakmuspapier blau färben, so findet eine Umsetzung statt; Ammoniumcyanid entweicht und Schwefelzink schlägt sich nieder, welches abfiltrirt und in bekannter Weise in Carbonat übergeführt wird. Das Filtrat wird

mit Königswasser zur Trockene verdunstet, die Lösung des Rückstandes mit Brom und Alkali ausgefällt, worauf man den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure löst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt und das Nickel darin elektrolytisch bestimmt. Myllus.

Methode zur Analyse von Samarskit und anderen erdhaltigen Columbiten mit Hilfe von Fluorwasserstoffsäure, und zur Aufschliessung von Columbit und Tantalit durch dieselbe Säure. — Ueber die Trennung von Thoria von den anderen Oxyden. — Die quantitative Bestimmung von Didymoxyd in seinen Mischungen mit anderen Erdoxyden von J. Lawrence Smith (*Chem. News* 51, 289—291, 304—307). 5 g bei 150° getrockneten Samarskit's werden im Platintiegel mit 5 ccm Wasser befeuchtet und mit 8—10 ccm concentrirter Fluorwasserstoffsäure digerirt; nach 10 Minuten ist das Mineral aufgeschlossen. Die Mischung wird zur Verjagung der Hauptmenge des Fluorwasserstoffs auf dem Wasserbade erwärmt. Der Inhalt des Tiegels besteht aus einer Lösung (A), welche die metallischen Säuren, Eisen und Magnesium enthält, und aus einem ungelösten Antheil (B), welcher alle Erden und das Uran enthält. Nach Hinzufügen von 30 ccm Wasser wird die Lösung A von dem Niederschlage durch Filtration getrennt und mit Schwefelsäure zur Zerstörung der Fluoride erhitzt. Der Rückstand, mit 500 ccm sehr verdünnter Salpetersäure gekocht, liefert unlösliche Tantal- und Niobsäure mit wenig Wolfram- und Zinnsäure, welche nach Marignac's und nach Rose's Vorschrift getrennt werden; das im Filtrat befindliche Eisen und Magnesium wird in bekannter Weise bestimmt. Der unlösliche Antheil B wird im Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis der Ueberschuss der letzteren verdampft ist. Nach Hinzugabe von 50 ccm Wasser erhält man eine grüne Lösung (Spuren von metallischen Säuren scheiden sich dabei noch ab); dieselbe wird mit wenig Salpetersäure versetzt (zur Oxydation des Urans), mit Wasser zu 250 ccm verdünnt, erhitzt, mit Ammoniak beinahe neutralisirt und mit Ammoniumoxalat versetzt. Nach 6—8stündigem Stehen wird der Niederschlag (C), welcher die Erden enthält, abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat enthält alles Uran mit einer Spur Eisen, welches durch Uebersättigen mit Ammoniumcarbonat als Oxyd abgeschieden werden kann. — Columbit und Tantalit werden wie Samarskit aufgeschlossen; es kommt viel auf die feine Pulverisirung des Minerals an. — Unter den Erden des Samarskits sind bis jetzt gefunden worden die Oxyde von

Yttrium	Philippium	Didymium
Erbium	Decipium	Cerium
Terbium	Thorium	Mosandrium.

Der Oxalatniederschlag C, welcher die Erden des Samarskits enthält, wird folgendermaassen behandelt: Er wird nach dem Trocknen in Salpetersäure gelöst und die Lösung wird bis zur Syrupconsistenz verdampft; zu dem Rückstande bringt man etwa 50 ccm concentrirte Kalium- oder Natriumsulfatlösung; es bildet sich ein Brei von Krystallen, welche nach 24 Stunden abfiltrirt und mit Wasser gewaschen werden. In der Mutterlauge befinden sich Yttrium und Erbium (welche durch Umwandlung in die Oxalate getrennt werden können); der Niederschlag (D) enthält Thorium, jedoch kein Cerium. Das Thorium lässt sich von den übrigen Erden trennen, indem man durch den Niederschlag, welchen Kaliumhydroxyd in ihrer Auflösung hervorgebracht hat, bis über die Sättigung hinaus einen Chlorstrom leitet; Thoriumoxyd und Ceriumoxyd bleiben dabei ungelöst, während die übrigen Erden in die Lösung übergehen. — Bei der fractionirten Fällung der salpetersauren Lösung mit Ammoniak geht das Thorium in die erste Fraction über. — Die Erden des Samarskits enthalten weniger als 25 pCt. Didymiumoxyd. — Die Erden, von welchen das Yttrium abgetrennt wurde, enthalten vielleicht Terbium und, wie Verfasser annimmt, ein neues Metall namens Mosandrium (auch Philippium und Decipium nach Delafontaine). In den Erden des Samarskits befindet sich etwa 0.5 pCt. Thoriumoxyd, jedoch kein Cerium.

Mylius.

Die Bestimmung des Glycerins in verdünnten wässerigen Lösungen und in Fetten von Benedikt und Zsigmondy (*Chem. Ztg.* 9, 975—976). Statt der Methode von van der Becke (*diese Berichte* XIII, 1759), welche zu niedrige Procentgehalte liefert, und der von David (*diese Berichte* XV, 1592) angegebenen, bei der die Verseifung eine unvollständige ist, wird ein Verfahren empfohlen, welches W. Fox (vergl. *Chem. Ztg.* 9, 66) zum Nachweis von Glycerin in Leinölfirniss vorgeschlagen und welches auf der Verseifung des Oeles und der Bestimmung des Glycerins aus der Menge der Oxalsäure beruht, welche bei der Oxydation desselben mittels Kaliumpermanganat — $C_3H_8O_3 + 3O_2 = C_2H_2O_4 + CO_2 + 3H_2O$ — erhalten wird. Verfasser haben durch Vorversuche ermittelt, dass die Oxydation des Glycerins quantitativ verläuft, wenn man in stark alkalischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur das Permanganat einwirken lässt; ausserdem haben sie gefunden, dass es zweckmässiger ist, die Verseifung des Fettes mit Kalilauge in Gegenwart von Methylalkohol, anstatt Aethylalkohol, vorzunehmen. Die Uebereinstimmung der nach dieser Methode erhaltenen Glycerinmengen einiger Fette mit den Köttstorfer'schen Zahlen (vergl. *diese Berichte* XII, 1133) ist sehr zufriedenstellend.

Ruhemann.

Ueber die Prüfung von Butter von Morton Liebschütz (*Amer. Chem. Soc.* 7, 134—136). Das Verfahren gründet sich auf die

von David (vergl. *diese Berichte* XV, 1592) angegebene Bestimmung des Glyceringehaltes der Butter. Anstatt indessen die Quantität des Glycerins aus dem specifischen Gewichte zu berechnen, wird empfohlen, das durch Verseifen mit Barythydrat nach der angegebenen Methode erhaltene unreine Glycerin mit starkem Alkohol zu versetzen, das alkoholische Filtrat in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade einzudampfen, das über 100° getrocknete Glycerin zu wägen und schliesslich durch Verbrennen des letzteren den Aschengehalt zu bestimmen. Die Differenz der erhaltenen Zahlen giebt die Menge des Glycerins an. Dieselbe beträgt in reiner Butter 3.75 pCt., in Kunstbutter 7 pCt.

Ruhemann.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S. Stallschreiberstr. 45/46.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Das periodische Gesetz, illustrirt durch gewisse physikalische Eigenschaften organischer Verbindungen. I. Theil: Die Alkylverbindungen der Elemente von Th. Carnelley (*Phil. mag.* [5], XX, 259). Verfasser stellt die Siedepunkte und specifischen Gewichte der Alkylverbindungen verschiedener Elemente zusammen und sucht daran nach Beziehungen zu dem Gesetz der Atomgewichtsperioden.

Horstmann.

Uebersättigung von Salzlösungen von W. J. Nicol (*Phil. Mag.* [5], XX, 295). Wenn man pulvriges entwässertes Natriumsulfat in verschlossenem Gefäss auf 100° erhitzt und wieder abkühlen lässt, so löst sich dasselbe ohne zusammenzubacken in kaltem Wasser rasch auf und bildet bei hinreichender Menge eine Lösung, welche mit dem Dekahydrate des Salzes übersättigt erscheint. 100 Theile Wasser können unter diesen Umständen bei 20° ungefähr 55.6 Theile, bei 30° ungefähr 51.9 Theile Sulfat aufnehmen, wenn dasselbe im Ueberschuss vorhanden ist. Diese Zahlen entsprechen ungefähr der Löslichkeitscurve des Natriumsulfates über 33°, wenn man sich dieselbe stetig nach rückwärts verlängert denkt. Der Verfasser sieht in diesen Thatsachen einen entscheidenden Beweis für seine Ansicht, dass die sogenannten übersättigten Lösungen der Hydrate nichts anderes sind als gewöhnliche Lösungen der leichter löslichen wasserfreien Salze (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 398).

Horstmann.

Ueber den Einfluss der Wärme auf die Geschwindigkeit chemischer Veränderungen von J. J. Hood (*Phil. Mag.* [5], XX, 323). Im Anschluss an frühere Versuche (vergl. *diese Berichte* XV, 2209b, Ref.) hat der Verfasser die Geschwindigkeit der Reaction zwischen Ferrosulfat und Kaliumchlorat in wässeriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen (zwischen 10 und 32°) verfolgt. In den verhältnissmässig engen Temperaturgrenzen der Beobachtungen wächst

die Reactionsgeschwindigkeit auf das siebenfache, und das Wachsthum lässt sich mit befriedigender Annäherung durch eine Exponentialfunction der Temperatur darstellen. Horstmann.

Ueber die Diffusion der Fettsäuren und Fettalkohole in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure von A. Winkelmann (*Ann. Phys. Ch.* N. F. XXVI, 105). Die von dem Verfasser ausgearbeitete Methode gestattet in sehr bequemer Weise die Constanten der Diffusion von Dämpfen in Gase zu bestimmen, welche Constanten nach der kinetischen Gastheorie über die mittlere Weglänge und über die Gestalt der Dampfmoleküle Aufschluss geben können. In einer vorangehenden Mittheilung (*Ann. Phys. Ch.* N. F. XXIII, 203) wurden die Resultate für einige homologe Ester angegeben, und jetzt folgen ergänzende Beobachtungen über einige Fettsäuren und Alkohole. Der Verfasser findet, dass die molekulare Weglänge für isomere Ester nahe gleich gross ist. Die Säuren von gleicher Zusammensetzung (Buttersäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure) geben etwas kleinere Werthe. — Mit steigendem Molekulargewicht nimmt in den homologen Reihen die Weglänge zu und zwar in der Weise, dass die reciproken Werthe derselben eine arithmetische Reihe bilden. Die reciproken Werthe der Weglänge sind aber nach der Theorie proportional mit dem Querschnitt der Moleküle. Es nimmt also der Querschnitt jedesmal um dieselbe Grösse zu, wenn das Molekül um CH_2 grösser wird. Daraus folgt, dass die Gestalt der Moleküle eine plattenförmige sein müsse. Wären die Moleküle nach allen Richtungen hin gleichmässig ausgedehnt (kugelförmig), so müsste der gleiche Zuwachs in der Zusammensetzung eine gleich grosse Vermehrung des Volums hervorbringen. Dies ist aber nach den vorliegenden Zahlen nicht mit gleicher Annäherung der Fall. — Die Zusammenstellung der Resultate des Verfassers mit denjenigen anderer Forscher, welche man in den Abhandlungen findet, bietet nur von physikalischem Standpunkte aus Interesse. Horstmann.

Die Isomerie in der aromatischen Reihe: Ueber die Oxybenzoësäuren und den Wärmewerth ihrer Bildung und Umwandlung von Berthelot und Werner (*Compt. rend.* 101, 290). Im Anschluss an ihre früheren Untersuchungen (*diese Berichte* XVIII, Ref. 487) haben die Verfasser die Einwirkung des Broms auf die drei isomeren Oxybenzoësäuren chemisch und calorimetrisch untersucht. Die Säuren wurden in freiem Zustande und als Natriumsalze der Wirkung des Broms in verdünnter wässeriger Lösung ausgesetzt. Dabei verhielten sich die Ortho- und die Paraverbindung sehr ähnlich. Es wurden $3Br_3$ auf $C_7H_6O_3$ verbraucht, und es entstand Kohlensäure und Bromwasserstoff (event. Bromnatrium), welche gelöst blieben, und Tribromphenol, welches sich in festem Zustande abschied und in

allen Fällen dieselben Eigenschaften besass. Die calorimetrische Messung ergab:

	$(C_7H_6O_3Aq, 3Br_2Aq)$
mit Orthooxybenzoësäure . .	72.08 Cal.
» Paraoxybenzoësäure . .	70.12 »

im Mittel mehrerer Beobachtungen bei ca. 18°. Mit Hülfe bekannter Daten berechnen die Verfasser hieraus, dass die Vereinigung von festem Phenol mit gasförmigem Kohlendioxyd zu

Orthooxybenzoësäure	6.32 Cal.
Paraoxybenzoësäure	7.51 »

entwickeln würden, und die Bildung aus den Elementen (Kohlenstoff als Diamant) von

Orthooxybenzoësäure . . .	130.3 Cal.
Paraoxybenzoësäure	131.4 »

Ferner würden bei der Umwandlung der Salicylsäure in die Paraoxybenzoësäure in wässeriger Lösung + 1.96 Cal., und im festen Zustande + 1.19 Cal. frei werden, welche Zahlen indessen schon nahe an den Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler liegen.

Die Metaoxybenzoësäure verhält sich abweichend gegen Brom. Es bilden sich nach den Verfassern Bromsubstitutionsproducte der Säure, welche zum Theil gelöst bleiben und nicht unmittelbar in Tribromphenol und Kohlendioxyd zerfallen. Die calorimetrischen Messungen sind daher nur von geringem Interesse. Horstmann.

Bildungswärme der Pikrate von Tscheltzow (*Compt. rend.* 101, 381). Verfasser hat die Lösungs-, Neutralisations- und Bildungswärme einiger Salze der Pikrinsäure gemessen und seine Resultate mit denen anderer Forscher (Berthelot, Sarrau und Vieille, *diese Berichte* XIV, Ref. 2220, 2286) in einer Tabelle zusammengestellt. Horstmann.

Ueber die kritischen Temperaturen und Drucke einiger Dämpfe von C. Vincent und J. Chappuis (*Compt. rend.* 101, 427). Die Verfasser stellen als Ergebniss ihrer Beobachtungen folgende Zahlen zusammen:

	Kritischer Druck	Kritische Temperatur	Siedepunkt bei Atm. Druck
Chlorwasserstoff . .	96 Atm.	51.5°	— 35°
Methylchlorid	73 »	141.5°	— 23.7°
Aethylchlorid	54 »	182.5°	— 12.5°
Ammoniak	113 »	131°	— 38.5°
Monomethylamin . .	72 »	155°	— 2°
Dimethylamin . . .	56 »	163°	+ 8°
Trimethylamin . . .	41 »	160.5°	+ 9.3°

Horstmann.

Wärmewerth der Umwandlung von Chromchlorür in Chromchlorid von Recoura (*Compt. rend.* 101, 435). Bei der Oxydation einer Lösung von Chromchlorür durch Sauerstoff werden nach den Messungen des Verfassers entwickelt:

$$(Cr\,Cl_2\,Aq,\ {}^1/_2O) = 50.4\ Cal.,$$

und bei der Einwirkung von Natron auf die entstehende Lösung sofort nach der Oxydation:

$$(Cr\,Cl_2\,Aq + {}^1/_2O,\ 3\,Na\,O\,H\,Aq) = 25.9\ Cal.$$

Ferner erzeugt die Einwirkung von Natron auf eine Lösung von Chromchlorid:

$$(Cr\,Cl_3\,Aq,\ 3\,Na\,O\,H\,Aq) = 29.5\ Cal.$$

Aus diesen Daten kann man den Wärmewerth der Umwandlung von Chromchlorür in Chlorid berechnen, wenn man voraussetzt, dass bei den zwei letzten Reactionen Chromoxyd in demselben Zustande niedergeschlagen wird. Es ergiebt sich:

$$(Cr\,Cl_2\,Aq,\ Cl) = 52.2\ Cal.$$

Diese Zahl ist, ebenso wie der Wärmewerth der Oxydation des Chlorürs durch Sauerstoff, auffallend gross; es entspricht dies der grossen Neigung des Chromchlorürs, sich höher zu oxydiren. Horstmann.

Untersuchungen über die Isomerie in der aromatischen Reihe: Einwirkung der Alkalien auf die gemischten Phenole von Berthelot (*Compt. rend.* **101**, 541). Die Function der einzelnen Hydroxyle organischer Verbindungen kann nach dem Verfasser durch Messung der Neutralisationswärme erkannt werden. Die Neutralisationswärme wirklicher Säuren ist grösser als 12, und diejenige der Phenole etwa 6 bis 8 Cal., während die eigentlichen Alkohole in wässeriger Lösung mit Alkalien zusammengebracht keine merkliche Wärmemenge entwickeln. Wenn eine Verbindung mehrere Hydroxyle enthält, so treten die entsprechenden Wärmemengen bei successiver Neutralisation nacheinander auf. Nach diesem Principe sind bereits die mehrwerthigen Phenole (*diese Berichte* XVIII, 206, Ref.) und die Oxybenzoësäuren (*diese Berichte* XVIII, 487, Ref.) untersucht worden, und daran anschliessend werden jetzt Beobachtungen mitgetheilt über eine Reihe verschiedenartiger aromatischer Verbindungen mit mehreren Hydroxylen.

Das Saligenin ist zugleich Phenol und Alkohol, und dem entspricht das thermische Verhalten der Verbindung.

Die Aldehyde der Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure verhalten sich gegen Natron wie Phenole. Nach den früheren Beobachtungen bleibt die Phenolfunction bei der Umwandlung der Aldehyde in die betreffenden Säuren durch Oxydation in dem einen Falle bestehen, in dem anderen Falle aber geht sie verloren. Das zweite

Hydroxyl der Paraoxybenzoësäure reagirt auf Natron nicht unter merklicher Wärmeentwickelung.

In der Protocatechusäure functionirt nach den Neutralisationserscheinungen ein Hydroxyl wie in einer Säure, ein zweites wie in einem Phenol, das dritte aber nur wie in einem gewöhnlichen Alkohol, und die Gallussäure, welche neben dem Carboxyl drei Hydroxyle enthält, zeigt sich deutlich nur als zweiwerthiges Phenol. Das letzte Hydroxyl entwickelt mit Natron wohl noch merklich Wärme, jedoch weniger als gewöhnlich die Phenole. — Aus diesen Thatsachen versucht Verfasser zugleich die Erscheinung zu erklären, dass die beiden genannten Säuren an der Luft sich um so rascher oxydiren, je mehr Alkali zugegen ist.

Weitere Beobachtungen beziehen sich auf die Chinasäure, welche nur als einbasische Säure ohne Phenolfunction erscheint, und auf die Camphorsäure, welche die Neutralisationswärme einer zweibasischen Säure besitzt.

Horstmann.

Anwendung der Gesetze der Thermochemie auf geologische Erscheinungen. Mineralien des Mangans. Mineralien des Eisens von Dieulafait (*Compt. rend.* 101, 609 und 644). Zur Begründung seiner Ansichten über die Entstehung gewisser Mineralien sucht sich der Verfasser auf die thermochemischen Principien Berthelot's zu stützen.

Horstmann.

Studie über die thermischen Eigenschaften des Aethylalkohols von W. Ramsay und Sydney Young (*Proc. royal Soc.* 38, 329). Vorläufige Anzeige einer Untersuchung über die Zusammendrückbarkeit, die Dampfdichte und die Dampfspannung des Aethylalkohols. Es wird angegeben, dass die Dichte des gesättigten Dampfes bei 50° normal ist und bei niedrigeren Temperaturen nicht merklich grösser wird. Die kritische Temperatur ist 243.6°, der kritische Druck 48.9 m und das Volum von einem Gramm Alkohol unter diesen Umständen ca 3.5 ccm.

Horstmann.

Ueber die Löslichkeit des Calciumsulfates in Wasser bei Gegenwart von Chloriden von W. A. Tilden und W. A. Shenstone (*Proc. Royal Soc.* 38, 331). Die Löslichkeit des Calciumsulfates ist in Gegenwart von Chlorammonium oder Chlornatrium bedeutend grösser als in reinem Wasser; mit steigender Temperatur ändert sie sich aber ungefähr in derselben Weise, so dass bei 100° schon viel weniger gelöst wird als bei 20°. — Steigende Mengen Chlornatrium vermehren die Löslichkeit des Sulfates, bis dieselbe bei 20 Theilen Salz auf 100 Theile Wasser am grössten geworden. Noch mehr Chlornatrium drückt alsdann die Löslichkeit wieder herab. — Zusatz von Chlor-

calcium vermindert die Löslichkeit des Sulfates und wahrscheinlich auch Zusatz von Chlormagnesium. — Die erhaltenen Resultate sind durch graphische Darstellung verdeutlicht. Horstmann.

Ueber die Erzeugung der niedrigsten Temperaturen von K. Olszewski (*Compt. rend.* 101, 238—240). In einem früher (vergl. *diese Berichte* XVIII, 136, Ref.) beschriebenen Apparat findet Verfasser die Temperatur der verflüssigten Luft bei 0.01 m Druck zu —220°; sie blieb noch bei 0.004 m flüssig und durchsichtig; ebenso verhielt sich ein Gemisch gleicher Volume Stickstoff und Sauerstoff, welches bei 0.013 m Druck die Temperatur —220° aufwies. Im Wasserstoff liess sich bei —220° und 20—180 Atm. niemals ein Meniscus wahrnehmen. Flüssiger Wasserstoff ist farblos, denn elektrolytisches Knallgas bildet bei —213° und starkem Druck ein farbloses Liquidum; letzteres verliert bei Drucknachlass unter Aufkochen den grössten Theil des Wasserstoffes. Gabriel.

Neues Verfahren die Verflüssigung des Sauerstoffes zu bewirken von M. L. Cailletet (*Journ. de phys.* IV, 293—297). Der Siedepunkt des flüssigen Aethylens (—103°) liegt nur wenige Grade unterhalb der kritischen Temperatur des Sauerstoffs (—113°); leitet man durch flüssiges Aethylen einen Strom von Luft oder von Wasserstoff, so kann die Verdunstungstemperatur auf —123° erniedrigt werden. Diese Abkühlung genügt, um unter Druck befindlichen Sauerstoff zu verflüssigen. Das mit Hilfe flüssigen Chlormethyls auf —70° vorgekühlte Aethylen fliesst in ein Probirrohr; die darin angesammelte Schicht bildet das Bad für ein enges, zur Aufnahme des Sauerstoffs bestimmtes Rohr, welches mit der Compressionspumpe in Verbindung steht; ein zweites, offenes Rohr leitet durch das siedende Aethylen einen starken Strom von Luft oder Wasserstoff, ebenfalls mit Hilfe von Chlormethyl auf —70° vorgekühlt. Die Verdichtung des Sauerstoffes erfolgt ohne Schwierigkeit. Zur näheren Beschreibung des Apparates, welcher von Ducretet construirt ist, würden die dem Texte der Abhandlung eingefügten Zeichnungen erforderlich sein. Mylius.

Notiz zu Hrn. Paul Volkmann's Bemerkungen von Robert Schiff (*Ann.* 229, 199—203). Verfasser weist die Neuberechnungen, denen Volkmann Schiff's Resultate unterzogen hat (vergl. *diese Berichte* XVIII, 253, Ref.), zurück. Gabriel.

Bildungswärme des Brom- und Jodantimons von Guntz (*Compt. rend.* 101, 161—164).

$$Sb + Br_3 \text{ (Gas)} = SbBr_3 \text{ (fest)} \quad . \; . \; . \; . \; + 76.9 \text{ Cal.}$$
$$Sb + J_3 \text{ (Gas)} = SbJ_3 \text{ (fest)} \quad . \; . \; . \; . \; + 45.4 \text{ Cal.}$$

Gabriel.

Ueber die Aenderung der physikalischen Eigenschaften bei den chlorirten Essigsäurederivaten von L. Henry (*Compt. rend.* 101, 250—253). Da eine Kürzung nicht zweckmässig erscheint, wird auf das Original verwiesen. Gabriel.

Bildungswärme der Alkalialkoholate von de Forcrand (*Compt. rend.* 101, 318—321). Bei der Lösung in Methylalkohol (60 Aequiv.) entwickelt Na: + 48.03, K: + 50.93, Li: + 55.10 Cal. Für Aethylalkohol betragen die Werthe + 44.70, + 49.25, + 51.50. In Propylalkohol gelöst liefert Na: + 42.35, K: + 47.68 Cal. Beim Lösen von Kalium in Gährungsisobutyl- resp. α-amylalkohol werden + 41.88, resp. 45.24 Cal. frei. Gabriel.

Bildungswärme einiger Phtalate von Colson (*Compt. rend.* 101, 245—247). *o*-, resp. *m*-, resp. *p*-phtalsaures Natrium (fest) + 31,6, resp. 28.1, resp. + 27.0 Cal., die entsprechenden Bleisalze + 9.72, resp. + 6.85, resp. 8.00 Cal.; die entsprechenden Silbersalze + 10.26, resp. 8.4, resp. 11.60 Cal. Gabriel.

Ueber den Dimorphismus des Jodsilbers von Mallard und Chatelier (*Journ. de phys.* IV, 305—311). Wenn man Jodsilber langsam erwärmt, so wird es bei einer bestimmten Temperatur (nach Wernicke bei 138—138.5°) plötzlich dunkelroth. Diese Farbenveränderung ist mit einem Wechsel der Krystallform verbunden, nämlich mit dem Uebergange der hexagonalen in die cubische Form, welche nach Lehmann das geschmolzene Jodsilber beim Erstarren annimmt. Die Verfasser haben diese Erscheinung näher studirt. Bei 146° wird das Jodsilber, welches das Licht bei gewöhnlicher Temperatur doppelt bricht, plötzlich einfach brechend, um beim Abkühlen wieder doppelbrechend zu werden Der Uebergang in den cubischen Zustand ist mit einer Absorption von Wärme verbunden, welche für 1 g Substanz 6.8 Cal. beträgt, mithin für das in Grammen ausgedrückte Molekulargewicht 224.8 : 1600 kleine oder 1.6 grosse Calorien. Die Contraction, welche bei dem Uebergange statthat, beträgt nach Rodwell 0.0157 für die Volumeinheit. Das Jodsilber verhält sich sonach wie Eis bei 0°, insofern beim Schmelzen desselben Absorption von Wärme und Contraction des Volums stattfindet. Wie die Schmelztemperatur des Eises bei Zunahme des Druckes herabgedrückt wird, so findet auch der Uebergang des hexagonalen in das cubische Jodsilber bei um so niedrigerer Temperatur statt, je höher der Druck ist, unter dem es sich befindet. Es wurde im engen Stahlcylinder mittelst eines selbstregistrirenden Druckapparates comprimirt, wobei es sich zeigte, dass bei einem Druck von 3000 k auf den Quadratcentimeter der Uebergang des hexagonalen in das cubische Jodsilber schon bei 20° erfolgt. Die Contraction wurde in diesem Falle = 0.16 für die Volumeinheit

gefunden, welche Zahl die von Rodwell aus der linearen Ausdehnung bei 146° ermittelte um das zehnfache übertrifft. Nach Versuchen der Verfasser ist die Contraction bei 146° ungefähr = 0.11 für die Volumeinheit.

Mylius.

Ueber die wechselseitige Umwandlung der prismatischen und octaëdrischen Modification des Schwefels von D. Gernez (*Compt. rend.* 101, 313—315). Verfasser weist die Prioritätsreclamation van't Hoff's (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 495) zurück.

Gabriel.

Quadratoctaëder aus Schwefel, deren Basis aus Rhomben zusammengesetzt ist, hat Ch. Brame (*Compt. rend.* 101, 503—534), beobachtet, als er den Dampf kleiner Schwefeltropfen auf Glasplatten sich condensiren liess. Zuerst besteht der Beschlag aus unkrystallinischen Bläschen, nach und nach erscheinen unvollständige, dann gut ausgebildete Quadratoctaëder; selbige sind aus durchkreuzten Rhombenoctaëdern gebildet. Zeichnung und genauere Beschreibung derartiger Gebilde giebt Verfasser in einer späteren Notiz: »Genesis quadratischer Tafeln des Schwefels«, ebend. p. 639—642. Gabriel.

Die Einwirkung einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Zink bei der Darstellung von Hydroxylamin von Edward Divers und Tamemasa Haga (*Chem. Soc.* 1885, 597—623). Die Mengen Zink, welche von gleich grossen aus derselben Platte geschnittenen Stücken unter gleichen Umständen durch verdünnte Schwefelsäure (15 g SO_4H_2 in 100 ccm) gelöst wurden, schwankten während der ersten fünf Minuten bedeutend (zwischen 0.23 und 1.04 g); ebenso regellos schwankend war der Zuwachs der gelösten Mengen bei verlängertem Angriff der Säure, erfolgte aber in weit grösserer Proportion als die Verlängerung der Angriffszeit. Die Unterschiede in der lösenden Wirkung verdünnter Salpetersäure (5 g NO_3H in 100 ccm) auf dasselbe Zink waren zwar erheblich, aber weit geringer als bei Schwefelsäure. Salpetersäure wirkte von Anfang an stärker (2.55 g während der ersten 5 Minuten im Minimum). Eine Mischung von 3 Volum Schwefelsäure und 1 Volum Salpetersäure der oben erwähnten Verdünnungsgrade löste 8.67—10.11 g Zink bei fünf Minuten langer Einwirkung. Zusatz von Salpetersäure zur Schwefelsäure vermindert die Gasentwicklung und steigert die Temperatur. Die Verfasser glauben darum zu dem Ausspruche gedrängt zu sein, dass Zink und Salpetersäure eine specifische vereinigte Wirkung auf Schwefelsäure üben, deren Wasserstoff von der Salpetersäure, und deren Radical vom Zink an sich gerissen werde, und bezeichnen den nascirenden Wasserstoff als ein blos imaginäres Reagens. — In weiteren detaillirten Ausführungen wird dargelegt, dass Hydroxylamin (welches

in dieser Abhandlung ohne Grundangabe durchaus als »Hydroxyamin« aufgeführt wird) in sauerer Lösung durch Zink nicht reducirt werde, wohl aber in neutraler Lösung durch Zink allein, und dass Hydroxylamin und Ammoniak nicht nach einander folgende, sondern neben einander auftretende Producte seien. Ammoniak entsteht durch die Wirkung der Salpetersäure auf Zink, während das Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure mit Zink Hydroxylamin erzeugt. Die Ausbeute an letzterem ist überdem noch durch nicht bestimmt definirbare Eigenschaften des angewendeten Zinks bedingt. Schertel.

Ueber die Einwirkung von Pyroschwefelsäure auf gewisse Metalle von Edward Divers und Tetsukichi Shimidzu (*Chem. Soc.* 606—639). Trägt man fein vertheiltes, reducirtes Silber in Pyroschwefelsäure ein, welche bis zu ihrem Schmelzpunkte erwärmt ist, so löst sich das Metall rasch und ohne Gasentwicklung unter merklicher Temperaturerhöhung. Giesst man die Lösung in Wasser, so scheidet sich Silbersulfat aus und das Wasser beladet sich mit schwefliger Säure. Quecksilber wird von Pyroschwefelsäure ebenfalls gelöst unter Ausscheidung von festem, schwefelsaurem Quecksilberoxydul. Schwammförmiges, in Wasserstoff reducirtes Kupfer wird in rauchender Schwefelsäure bald mit einem schwarzen Ueberzuge bedeckt, welcher weiterem Angriffe Einhalt that; es hat sich Kupfersulfat und Schwefelkupfer gebildet. Die Reactionen verlaufen also mit Pyroschwefelsäure in der Kälte ebenso wie mit Vitriolöl in der Wärme. Die Verfasser stellen die Reaction dar durch die Gleichung: $(SO_2)SO_4 + Ag_2 = Ag_2SO_4 + SO_2$, und betrachten diese Vorgänge als Stütze für die Ansicht, dass die Formel des Schwefelsäureanhydrids verdoppelt werden müsse. Die Einwirkung der Pyroschwefelsäure auf Quecksilber wird zur Darstellung des Quecksilberoxydulsulfats empfohlen. Schertel.

Ueber das Verhalten von Zinnchlorür gegen Stickoxyd und Salpetersäure von Edward Divers und Tamemasa Haga (*Chem. Soc.* 623—630). Wird Stickoxydgas in Salzsäure geleitet, in welcher Zinn gelöst wird, so entsteht keine Spur Ammoniak, wenn reines Stickoxyd angewendet wird und der Zutritt atmosphärischen Sauerstoffes abgeschnitten bleibt. Zinn und heisse concentrirte Salzsäure zerstören Hydroxylammoniumchlorid nicht, doch entsteht durch die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Stickoxyd stets etwas Stickstoff, niemals Stickoxydul. Bei 100° findet keine Reaction zwischen Stickoxyd und Zinnchlorür in saurer Lösung statt. Salpetersäure und Zinnchlorür wirken nicht auf einander und es findet keine Bildung von Hydroxylamin statt, wenn so viel Wasser zugegen ist, dass die Salpetersäure nicht auf Salzsäure reagirt; durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wird aber Reaction eingeleitet

und so lange Zinnchlorür im Ueberschusse vorhanden, ist das Reactionsproduct nur Hydroxylamin allein. Die Bildung von Hydroxylamin geht also nicht von der Einwirkung des Zinnchlorürs auf Salpetersäure aus, sondern von der Einwirkung des Zinnchlorürs auf ein Reactionsproduct der Salzsäure und Salpetersäure. Die Verfasser geben ihre Speculationen über diesen Vorgang. Schertel.

Ueber die Constitution und Reactionen von flüssiger Untersalpetersäure von Edward Divers und Tetsukichi Shimidzu (*Chem. Soc.* 1885, 630—636). Rectificirte, flüssige Untersalpetersäure wurde in einer mit trockener Kohlensäure gefüllten Röhre mit Quecksilber eingeschlossen. Beim Oeffnen fand andauernde Entwicklung von Stickoxyd statt, das Quecksilber war in Quecksilberoxydulnitrat verwandelt, kein Nitrit war zu finden. Fein vertheiltes Silber wird unter gleichen Umständen nur langsam von flüssiger Untersalpetersäure angegriffen, wobei ebenfalls nur Silbernitrat entsteht unter Entbindung von Stickoxyd. Schwammförmiges Kupfer wird unter heftigem Aufbrausen von Stickoxydgas in eine graue Verbindung übergeführt, welche, nachdem sie durch gelindes Erwärmen von anhängender Untersalpetersäure befreit war, durch Wasser in Kupfernitrat verwandelt wurde, unter Ausscheidung von metallischem Kupfer, so dass es den Anschein hat, als habe sich Kupferoxydulnitrat gebildet. Trockenes, salpetrigsaures Silberoxyd kann Tage lang mit Untersalpetersäure digerirt werden, ohne Veränderung zu erleiden. Als Silbernitrit in einer mittels der Sprengelpumpe luftleer gemachten Retorte rasch erhitzt wurde, condensirte sich in der angeschmolzenen, abgekühlten Vorlage Untersalpetersäure, während Stickoxydgas entwich und Silbernitrat zurückblieb. Wurde das Nitrit im luftleeren Raume so lange auf 125° erhitzt, bis kein Gas mehr auftrat, so fand sich fast die Hälfte des Nitrites in Nitrat verwandelt und keine Untersalpetersäure condensirt. Aus diesen Versuchen schliessen die Verfasser, dass Untersalpetersäure, $NO.O.NO_2$, Nitroxylnitrat sei, und dass die Bildung von Silbernitrat beim Erhitzen von Silbernitrit nicht durch Oxydation des Nitrites, sondern durch Angriff der gebildeten Untersalpetersäure auf das frei gewordene Silber geschehe. Schertel.

Der Procentgehalt an schwefliger Säure in wässerigen Lösungen von verschiedenem specifischen Gewicht, und über ihre Bestimmung von W. M. B. Giles und A. Shearer (*Pharm. Journ.* 3, 210—212). Die Verfasser haben nach sorgfältigen Versuchen eine Tabelle der specifischen Gewichte wässeriger Lösungen von schwefliger Säure verschiedenen Gehaltes zusammengestellt, welche mit der von Gautier und Wagner aufgestellten ziemlich übereinstimmt; es ergiebt sich die praktische Regel, dass man das specifische Gewicht einer Lösung erhält, wenn man den Procentgehalt mit 5 multiplicirt

und das Product der Zahl 1000 hinzu addirt; so besitzt eine Lösung von 1 pCt. das specifische Gewicht 1.005, eine solche von 5 pCt. = 1.025, von 10 pCt. = 1.050 und so fort. Mylius.

Ueber einige Schwefelverbindungen des Calciums von V. H. Veley (*Chem. Soc.* 1885, 478—491). Wird Schwefelwasserstoff über reines Calciumhydroxyd bei etwa 60° C. geleitet, so bildet sich unter Abspaltung von Wasser nur Calciummonosulfid, ein rein weisses Pulver, welches an der Luft Schwefelwasserstoff frei giebt. Völlig trockenes Schwefelwasserstoffgas vermag auf das Hydroxyd nicht einzuwirken. Bezüglich der Darstellung des Calciumhydrosulfides werden die Angaben von Divers und Shimidzu (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 374) bestätigt. Calciumsulfocarbonat. Wird trockenes Calciummonosulfid mit einer geringen Menge Wasser bedeckt und mit Schwefelkohlenstoff beladener Wasserstoff in die Mischung geleitet, so entsteht eine rothe Lösung, aus welcher unter der Luftpumpe rothe, prismatische, äusserst zerfliessliche Nadeln sich ausscheiden, die an der Luft ihre Farbe verlieren. Ihre Zusammensetzung wurde entsprechend der Formel $Ca(OH)_2 . CaCS_3 . 7H_2O$ gefunden, die Reactionen der Lösung sind die von Berzelius (*Pogg. Ann.* 6, 444) angegebenen. Wird durch eine Lösung von Calciumhydrosulfid erst Wasserstoff, dann, sobald sich eine grössere Menge Calciumhydroxyhydrosulfid abgeschieden hat, mit Schwefelkohlenstoff beladener Wasserstoff durchgeleitet, so lösen sich die suspendirten Krystalle, bis nach einiger Zeit unter fortdauernder Schwefelwasserstoffentwicklung die Lösung nahezu erstarrt, durch Ausscheidung einer gelben, krystallinischen Verbindung, für welche Verfasser die Formel $2 Ca(OH)_2 CaCS_3, 10 H_2O$ aufstellt. Wird das Durchleiten des Gases fortgesetzt, so entsteht die rothe Lösung der ersten Verbindung. Völlig trockenes Calciummonosulfid absorbirt die Dämpfe von Schwefelkohlenstoff nicht. Schertel.

Magnesiaindustrie von Th. Schlösing (*Compt. rend.* 101, 131—135). Verfasser benutzt die nach seinem Verfahren (1881) aus Meerwasser mittels Kalks abgeschiedene Magnesia zur Herstellung feuerfester Ziegel. Zu dem Ende wird die Magnesia auf Weissgluth erhitzt, die harte Masse zu einem Sand verrieben, mit $^1/_4$ Theil Magnesia, die auf Rothgluth erhitzt war, vermischt und unter einem Druck von 10000 kg pro qdm in Formen gepresst. Derartige Steine schwinden wenig und erhärten beträchtlich im Feuer. Verfasser beschreibt einen zur Calcination der Magnesia dienenden Ofen. Gabriel.

Notizen von A. Gawalovski (*Chem. Ctrlblt.* 16, 722). Gefälltes Ammonmagnesiumsulfat krystallisirt aus essigsaurer Lösung in schönen Krystallen von der Zusammensetzung $Mg_5(NH_4)_2P_4O_{16} + 24H_2O$ ein

Salz, welches sich in seiner Zusammensetzung von der des gewöhnlichen Ammonmagnesiumphosphats durch Ersatz von 2 NH_4 durch Mg unterscheidet. Schwefelsaure Thonerde erhält man in tadellos ausgebildeten Octaëdern, wenn man Thonerdehydrat mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Schwefelsäure behandelt und ruhig stehen lässt. Die Krystalle haben die Zusammensetzung $Al_2O_3\,3SO_3 + 17\,H_2O$.

Will.

Ueber das Verhalten des Halbschwefelkupfers bei Glühhitze gegen Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxydgas von W. Hampe (*Chem. Ztg.* 1885, 1441). Halbschwefelkupfer wird in der Glühhitze durch reines Wasserstoffgas zwar sehr langsam, aber vollständig unter Bildung von Schwefelwasserstoff reducirt. Viel langsamer noch zersetzt es sich im Kohlensäurestrom (vielleicht auf beigemengte Spuren von Luft zurückzuführen); im reinen Kohlenoxydgas erleidet es bei Rothgluth keine Veränderung.

Will.

Ueber Cobalt-Kupferlegirungen von G. Guillemin (*Compt. rend.* 101, 433—434). Diese Legirungen sind roth, haben zarten, seidenartigen Bruch und sind sehr dehnbar, zähe und hämmerbar. Legirungen mit 1—6 pCt. Cobalt zeigten eine Zugfestigkeit von 25—36 kg pro 1 qmm bei 28—15 pCt. Verlängerung; bei 5 pCt. Cobaltgehalt betrug die Zugfestigkeit vor resp. nach dem Hämmern und Strecken 34 resp. 40 kg pro 1 qmm, und die Verlängerung 15 resp. 10 pCt.

Gabriel.

Ueber die Bildung des krystallisirten Zinkhydrates von J. Ville (*Compt. rend.* 101, 375—378). Zinkcarbonat (weniger gut Zinkhydrocarbonat) wird fein gepulvert in Kalilauge (1 : 10) eingerührt, welche doppelt so viel Kali, als zur Ersetzung des gesammten Zinks nöthig ist, enthält. Die Krystallisation des Zinkoxydes, $ZnO\,.\,H_2O$, beginnt bald und ist nach $^1/_2$ Stunde vollendet; es bildet Prismen resp. octaëderartige, flache Prismen; erstere entstehen ausschliesslich bei Anwendung von Zinkcarbonat, letztere bei Anwendung von Zinkhydrocarbonat, und unter veränderten Bedingungen treten gleichzeitig beide Modificationen auf.

Gabriel.

Ueber Doppelbromide und Chlorobromür von Gold und Phosphor von A. Lindet (*Compt. rend.* 101, 164—166; vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 312). Goldphosphorbromür, $AuBr\,.\,PBr_3$, bildet farblose, schiefe Prismen mit grünlichem Reflex, zersetzt sich in feuchter Luft, und entsteht aus Goldbromür und Phosphorbromür bei 140—150° im geschlossenen Rohr. Goldphosphorbromid, $AuBr_3\,.\,PBr_5$, bildet sich aus obigem Doppelbromür und Brom bei 120—130° oder aus Goldschwamm, Brom und Phosphorbromid bei 150° im Digestionsrohr, stellt dunkelrothe Krystalle dar. Gold-

phosphorchlorobromür, $AuBr.PCl_3$, entsteht, wenn man Goldbromür und Phosphorchlorür mit etwas Phosphorbromür erhitzt und das Product aus Phosphorchlorür umkrystallisirt; es bildet schiefe, stark lichtbrechende, durch Feuchtigkeit zersetzliche Prismen.

Gabriel.

Ueber eine Darstellungsmethode der Erdalkalimanganite von G. Rousseau (*Compt. rend.* 101, 167—169). Salzsaures Erdalkali wird mit freiem Erdalkali vermischt, im Platintiegel auf Orangerothgluth erhitzt und mit einer der Hälfte des freien Erdalkalis äquivalenten Menge Manganchlorid versetzt; es fällt zunächst Manganoxydul aus, darnach erscheint im oberen Theil der Schmelze ein Kranz von Krystallen des betreffenden Manganits. So entsteht aus 15 g $SrCl_2$, 2 g SrO und 1 g $MnCl_2$ die Verbindung $MnO_2.SrO$. Ferner wurde dargestellt der Körper $2MnO_2.CaO$, welcher durch längeres und stärkeres Erhitzen in die Substanz $MnO_2.2CaO$ (braunrothe Blättchen) übergeht.

Gabriel.

Cassel's Verfahren zur elektrolytischen Goldextraction von C. Ernst (*Berg- und Hüttenm. Zeit.* 44, 341). Das Verfahren der elektrolytischen Extraction des Goldes, in welchem das goldführende Erz mit Kochsalz gemischt der Elektrolyse unterworfen wird, beruht auf der auflösenden Wirkung des elektrolytisch entwickelten Chlors auf das Gold. In Folge einer Nebenreaction entwickelt sich jedoch auch Salzsäure, welche Eisen als Chlorür löst, so dass dadurch das Gold wieder niedergeschlagen werden kann. Henri R. Cassel in New-York hat diesen Uebelstand dadurch beseitigt, dass er der Mischung gelöschten Kalk zusetzt, wodurch die Salzsäure neutralisirt und das Eisen gefällt wird, während das Gold in Lösung bleibt.

Myllus.

Verarbeitung von Molybdänrückständen von W. Venator (*Chem. Ztg.* 1885. pag. 1068). Die Molybdänrückstände von Phosphorbestimmungen werden mit Eisenchlorid und Ammoniak versetzt, der Niederschlag (alle Phosphorsäure, Eisen und einen Theil der Magnesia enthaltend) abfiltrirt, das Filtrat mit $BaCl_2$ gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag (schwefelsaurer und molybdänsaurer Baryt) mit Ammonsulfat gekocht. Im Filtrat findet sich molybdänsaures Ammoniak, das durch Umkrystallisiren von beigemengtem schwefelsauren Ammoniak leicht zu befreien ist.

Will.

Ueber die Sulfide des Titans von T. E. Thorpe ((*Chem Soc.* 1885, 491). — Titansesquisulfid. Wird in einer Porcellanröhre Titansäure in einem Strome von Schwefelwasserstoff, welcher mit den Dämpfen von Schwefelkohlenstoff beladen ist, längere Zeit ($1^1/_2$ Stunden) zur hellsten Rothgluth erhitzt und in demselben Gasstrome erkalten

gelassen, so erhält man ein schwarzgrünes Pulver von Titansesquisulfid Ti_2S_3, welches durch Erhitzen in dem gleichen Gasgemische auf eine weniger hohe Temperatur in Titandisulfid verwandelt werden kann. War das Gemisch von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff sorgfältig getrocknet, so bleibt die Titansäure unverändert. Titanmonosulfid. Durch Erhitzen des Sesquisulfides in einem Strome trockenen Schwefelwasserstoffgases, welches durch eine alkalische Lösung von Pyrogallol von Sauerstoff befreit ist, wird das bereits von von der Pfordten (*diese Berichte* XVII, 727) dargestellte Monosulfid des Titans gewonnen. Schertel.

Thoriummetaphosphat wird nach L. Troost (*Compt. rend.* 101, 210—212) in analoger Weise wie Kieselsäuremetaphosphat $SiO_2 . P_2O_5$ (vergl. *diese Berichte* XVI, 1214 und XVII, 601) bereitet; es besitzt die Dichte 4.08 bei 16.4°, bildet meist dünne, orthorhombische Tafeln, hat die Zusammensetzung $ThO . P_2O_5$ (Th = 116.2) resp. $ThO_2 . 2P_2O_5$ (Th = 232.4), zeigt also weder nach Krystallform noch nach Zusammensetzung Analogie mit Kieselsäuremetaphosphat, und liefert mithin kein Argument für die Auffassung der Thorerde als Bioxyd. Gabriel.

Ueber drei neue Rhodiumverbindungen von Camille Vincent (*Compt. rend.* 101, 322—324). Durch Vermischen der entsprechenden Chloride wurden erhalten: Methylammoniumrhodiumchlorid, $Rh_2Cl_6 . (NH_3CH_3Cl)_3$ in anscheinend orthorhombischen, die Dimethylverbindung $Rh_2Cl_6 . [NH_2(CH_3)_2Cl]_6 + 3H_2O$ in anscheinend orthorhombischen und die Trimethylverbindung $Rh_2Cl_6 . [NH(CH_3)_3Cl]_6 + 9H_2O$ in langen Krystallen, die drei Salze sind granatroth. Gabriel.

Ueber die Dampfdichte des Thoriumchlorids und die Formel der Thorerde von L. Troost (*Compt. rend.* 101, 360—361). Verfasser hat die Dichte des Thoriumchlorids im Zinkdampf zu 5.90, 7.01 und 7.49 beobachtet, woraus sich die Formel $ThCl_2$ (Th = 116.2; D = 6.48) berechnet. Die Thorerde wäre darnach ThO zu formuliren. Gabriel.

Ueber Natriumorthovanadate und deren Analoge von Harry Baker (*Ann.* 229, 286—294; vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 428). Gabriel.

Ueber die Ursache des Decrepitirens sogenannter explosiver Pyrite von B. Blount (*Chem. Soc.* 1885, 593). Pyrite von der Cosheen Copper Mine bei Scull Harbour, County Cork, zeigt die Eigenschaft bei nur gelindem Erwärmen, bisweilen schon bei 24° C. heftig zu decrepitiren oder zu explodiren. Das hierbei auftretende Gas wurde als reine Kohlensäure erkannt, welche wahrscheinlich in

flüssigem Zustande in den Pyriten vorhanden ist. Die Kohlensäure wird bereits im luftverdünnten Raume oder an einen Strom atmosphärischer Luft abgegeben. Schertel.

Ueber Abänderungen in der Zusammensetzung des Gusseisens (The Selective Alteration of the Constituents of Cast Iron) von Thomas Turner (*Chem. Soc.* 1885, 474—478). Bei vergeblichen Versuchen, aus einem Siliciumroheisen mit 9.80 pCt. Silicium und 1.95 pCt. Mangan das letztere zu entfernen ohne wesentliche Verminderung des Siliciumgehaltes, indem man das Eisen mit Ferrosilicat, mit saurer Schlacke, Sand und Eisenoxyd und mit Eisenoxyd allein zusammenschmolz, ergab sich: 1. dass Eisenoxydulsilicat ohne Zutritt von atmosphärischem Sauerstoff das Mangan im Roheisen nicht zu oxydiren vermöge; 2. dass durch Eisenoxyd allein, oder durch blosses Einblasen von atmosphärischer Luft das Mangan zwar leicht oxydirt werde aber nur in Gemeinschaft mit den übrigen Bestandtheilen des Eisens. — Dem Verfasser scheint nun das Eisenoxydulsilicat beim Puddelprocess nur die Rolle des Sauerstoffträgers zu spielen, indem es Eisenoxyd bildet, welches dann das Mangan oxydirt. Schertel.

Der Einfluss des Siliciums auf die Eigenschaften des Gusseisens von Thomas Turner (*Chem. Soc.* 1885, 577—586). Durch mehrstündiges Schmelzen von Stabeisen unter Holzkohlenpulver wurde reines Gusseisen mit etwa 2 pCt. Kohlenstoff dargestellt, welchem durch Zusatz von Siliciumroheisen verschiedene Gehalte an Silicium von 0.5—10 pCt. ertheilt wurden. Aus der Untersuchung dieser Producte ging hervor, dass die Dehnbarkeit desselben bis zu einem Gehalt von etwa 1 pCt. Silicium, der Elasticitätsmodulus bis zu etwa 2.5 pCt. Si rasch zunahm, dann ziemlich steil herabging, bis die Curve sich verflachte. Ein Gehalt von 2—5 pCt. Si machte das Eisen klingend, es füllte alle Höhlungen und zeigte eine schöne, ebene Oberfläche. Der Bruch des reinen Gusseisens war weiss, mit $^1/_2$ bis 1 pCt. Silicium wurde er silbern, mit 2 pCt. grau und wurde dunkler bis zu 5 pCt. Siliciumgehalt, hierauf wieder lichter. Schertel.

Ueber das Verhalten von basischem Kupfercarbonat gegen nascirenden Wasserstoff von C. Hassack (*Dingl. Journ.* 257, pag. 248). Hinsichtlich des schwarzen Ueberzugs, welchen die Broncedenkmäler der grösseren Städte an Stelle einer grünen Patina häufig zeigen, ist schon früher von Professor Bauer die Ansicht ausgesprochen worden, dass bei Bildung desselben eine Reductionswirkung gegenüber dem basischen Kupfercarbonat eine Rolle spiele. Versuche, welche theils mit Malachit, theils mit einer Mischung von Kupfercarbonat und Kupferoxydhydrat unter Anwendung von Natriumamalgam als Reductionsmittel angestellt wurden, ergaben in der That eine analoge

Schwärzung der blauen resp. grünen Salze während der Reduction. Es wird durch dieselben also die Ansicht bestätigt, dass der durch Einwirkung von Kohlensäure an der Bronce anfänglich entstehende grüne Ueberzug durch abgelagerte, vielleicht faulende Theilchen organischer Natur in gleicher Weise reducirt und so das Schwarzwerden der Patina zum Theile durch solche Vorgänge bedingt ist.

Will.

Organische Chemie.

Versuche über Nitromethan, vorl. Mittheilung von A. Pfungst (*Journ. pr. Chem.* 32, 237—238). Beim Erhitzen von Dichlorhydrin mit 2 Mol. Nitromethan durch 20 Stunden auf 220° entsteht ein hochsiedendes Oel, $C_4H_6O_2Cl_2$, vermuthlich der Ameisensäureäther des Dichlorhydrins. Die Einwirkung des Nitromethans auf Alkohole soll weiter studirt werden.

Schotten.

Ueber die Trichloressigsäure von M. A. Clermont (*Ann. chim. et phys.* VI, 135—139). Der Aufsatz handelt von der bereits bekannten Darstellung der Trichloressigsäure aus Chloralhydrat und Salpetersäure. Wird das auf 50—55° erwärmte (geschmolzene) Chloralhydrat mit der äquivalenten Menge rauchender Salpetersäure gemischt, so verläuft die Reaction ohne weitere Zufuhr von Wärme und ist in einer Stunde beendet. Bei der darauf folgenden fractionirten Destillation geht die Trichloressigsäure bei 195° über. Der Schmelzpunkt, welcher früher zu 52.5° bestimmt worden war, wurde jetzt zu 55° bestimmt. Die von Melsens mit Hilfe von Natriumamalgam bewirkte Reduction zu Essigsäure gelingt nach des Verfassers Versuchen auch durch Digestion der Trichloressigsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei 100°.

Mylius.

Ueber die Siedepunktsanomalien der chlorirten Acetonitrile und ihrer Abkömmlinge von Hermann Bauer (*Ann.* 229, 163—198). Aus Mono-, Di- und Trichloressigäther wurden die entsprechenden Amide (Schmp. 116°, 97.5°, 136°) und aus diesen durch Destillation mit Phosphorpentoxyd die entsprechend chlorirten Acetonitrile (Sdp. 123—124.5°, 112—113°, 83.5—84° unter 0.734 m Druck) bereitet. Nur aus dem Trichloracetonitril liessen sich durch berechnete Mengen Alkoholat fassbare Producte gewinnen, indem die Chloratome

schrittweis durch Alkoxyl ersetzt wurden. Auf diese Weise wurden bereitet: Dichlormethoxyacetonitril, Sdp. 148—149° bei 0.732 mm Druck, Dichte 1.3885, geht unter Polymerisation in würflige Krystalle über. Dichloräthoxylacetonitril, Sdp. 160—161.5°, hat die Dichte 1.3394 bei 15.5°, polymerisirt sich zu einem würfligen Product (Schmp. 171° unter Zersetzung). Dichlorpropoxylacetonitril, Sdp. 182 bis 184°, Dichte 1.2382 bei 15.5°; Dichlormonoisobutoxylacetonitril, Sdp. 195—197°. Dichte 1.1226 bei 15.5°. Monochlordiäthoxylacetonitril. Sdp. 159.5—161.5°; Monochlordipropoxylacetonitril, Sdp. 199—202°; Triäthoxylacetonitril, Sdp. 159—161.5°, Dichte 1.0030 bei 15.5°; Tripropoxylacetonitril, Sdp. 216—219°; Monochlorpropäthoxylacetonitril. Sdp. 182 bis 184°. $CH_3O.CCl_2.CN$, $C_2H_5O.CCl_2.CN$ und $C_3H_7O.CCl_2.CN$ vereinigen sich mit 1 Mol. Platinchlorid zu morgen- bis orangerothen Salzen. Durch trockenen Bromwasserstoff werden die 3 genannten monoalkoxylirten Dichlornitrile in Trichloracetamid verwandelt und zwar verläuft der Process bei dem Methoxylkörper nach folgenden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad CH_3O.CCl_2.CN + HBr = CH_3Br + HO.CCl_2.CN.$$
$$\text{II.}\quad 2HO.CCl_2.CN = HO.CCl_2.CN + Cl.CO.CN + HCl.$$
$$\text{III.}\quad HO.CCl_2.CN + HCl = CCl_3.CONH_2;$$

in der That wurde kein Gas als Methylbromid beobachtet; das Chlorameisensäurenitril, $Cl.CO.CN$, (in Gleichung II) scheint sich zu polymerisiren und bei der Destillation wieder in den monomolecularen Zustand überzugehen, denn dabei tritt ein schweres Gas auf, welches — wie von $Cl.CO.CN$ zu erwarten wäre — in Kalkwasser geleitet, CO_2, HCl und HCN giebt. Trockener Chlorwasserstoff zersetzt Dichlorisobutoxylacetonitril nach der Gleichung:

$$C_4H_9O.CCl_2.CN + 2HCl = CCl_3.CO.NH_2 + C_4H_9Cl.$$

Durch verdünnte Schwefelsäure wird aus Methoxyl- und Aethoxyldichloracetonitril, ohne dass Bräunung eintritt, trichloressigsaures Methyl resp. Aethyl gebildet.

Vergleicht man die Siedepunkte der beschriebenen Verbindungen, so zeigt sich, dass der Austausch von Cl gegen (OCH_3) häufig den Siedepunkt nicht ändert; andrerseits ist bei manchen anderen Körpern Chlor mit (OC_2H_5) gleichwerthig. Dies zeigt sich namentlich an den vom Verfasser dargestellten Körpern; sobald in denselben erst einmal ein Chlor durch (OC_2H_5) ersetzt ist, bewirkt der Austausch des zweiten keine Aenderung des Siedepunkts mehr. Gabriel.

Ueber einige Methylenderivate von Louis Henry (*Compt. rend.* 101, 599—600). Methylendiäthyläther, $CH_2(OC_2H_5)_2$, aus

Methylenjodid und Natriumäthylat, ist eine farblose, angenehm riechende, stechend schmeckende, wenig in Wasser, nicht in Chlorcalcium lösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 82—83° (760 mm) und der Dichte 0.8275 bei 16.7°. Methylenchlorbromid, $CH_2 . ClBr$, entsteht aus Brom und Methylenchlorjodid, ist farblos, riecht ätherisch, schmeckt süsslich-stechend, hat die Dichte 1.9907 bei 19° und kocht bei 68—69° unter 765 mm Druck. Methylenbromjodid, CH_2JBr, aus Brom oder Bromjod (BrJ) und Methylenjodid, ist eine bittersüss schmeckende, am Licht sich färbende, angenehm riechende Flüssigkeit, hat das specifische Gewicht 2.9262 bei 16.8° und kocht bei 138 — 140° (754 mm).

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Fumar- und Maleïnsäureäther von Purdie (*Chem. News* 52, 169—170; vergl. *diese Berichte* XIV, 2238 Ref.). Purdie hat vor einigen Jahren gefunden, dass bei der Digestion von Natriumalkoholat mit Fumarsäureäther durch Addition des Alkohols die Aether von Alkyloxybernsteinsäuren gebildet werden; diese Reaction ist jetzt näher studirt worden. Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Fumarsäureäthylester bei Gegenwart von Methylalkohol wird zunächst durch Austausch des Aethyls durch die Methylgruppe Fumarsäuremethylester erzeugt; erst dann entsteht der Methylester der Methyloxybernsteinsäure, während wahrscheinlich ein labiles natriumhaltiges Zwischenproduct auftritt. Der Ester ist eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 220°; die freie Methyloxybernsteinsäure stellt eine krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 101 — 103° dar; von ihren Salzen wurde das Kalium-, Calcium- und Zinksalz analysirt. Ein Umtausch der Aethylgruppe durch die Methylgruppe wurde vom Verfasser unter ähnlichen Verhältnissen auch bei den Aethern der Oxalsäure und Zimmtsäure beobachtet.

Die Einwirkung der Natriumalkoholate auf Maleïnsäureester erfolgt analog derjenigen auf die Fumarsäureester; aus Natriummethylat und Maleïnsäureäthylester wurde Methyloxybernsteinsäure gewonnen, welche mit der aus Fumarsäure erhaltenen identisch zu sein scheint, nur in den beiderseitigen Zinksalzen wurde eine kleine Differenz bemerkt. Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf eine alkoholische Lösung von Maleïnsäureanhydrid, und Verseifung des erhaltenen Esters wurde eine Aethyloxybernsteinsäure erhalten, deren Salze analysirt wurden. Auch hier scheint Uebereinstimmung mit den entsprechenden Verbindungen der Fumarsäure vorhanden. Es wird jedoch noch für möglich gehalten, dass die aus Fumarsäure und Maleïnsäure hervorgehenden Producte nicht identisch, sondern nur isomer sind, indem auf die Beobachtung von Grosner hingewiesen wird, nach welcher die 3 Pyrocitronensäuren mit Natriumalkoholaten zwei isomere Alkyloxypyroweinsäuren liefern.

Mylius.

Ueber die Spaltung der aus Fumarsäure hervorgehenden Aepfelsäure von G. J. W. Bremer (*Rec. trav. chim.* IV, 180—180). Im Sinne der Hypothese von van't Hoff und le Bel, nach welcher höchstens zwei Isomere der Aepfelsäure existenzfähig sind, hat der Verfasser die nach M. Loydl durch Hydratation der Fumarsäure gebildete Aepfelsäure auf ihre Spaltbarkeit in Rechts- und Linksäpfelsäure geprüft. Dieselbe findet thatsächlich statt und wurde durch fractionirte Krystallisation des Cinchoninsalzes herbeigeführt (s. *diese Berichte* XIII, 351). Das schliesslich erhaltene, saure, linksäpfelsäure Ammonium zeigt die specifische Rotation —6.245 bei 17.8°, welche mit der in früheren Arbeiten gefundenen Zahl übereinstimmt.

Somit ist die aus Fumarsäure hervorgehende Aepfelsäure identisch mit der Paraäpfelsäure aus Traubensäure und wahrscheinlich allen übrigen inactiven Aepfelsäuren. Mylius.

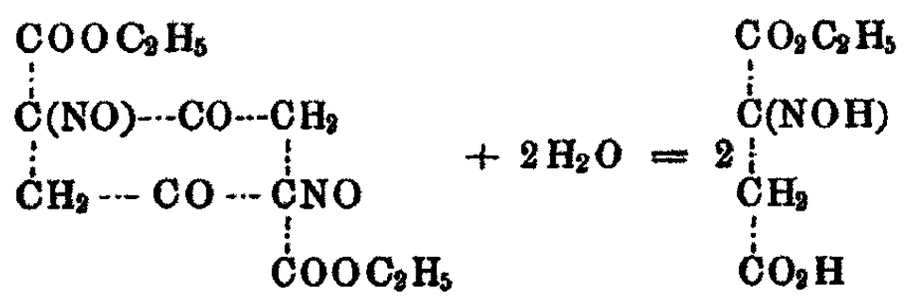
Zur Constitution des Succinylobernsteinsäureäthers von Hermann Ebert (*Ann.* 229, 45—88). Verfasser erbringt einen Beweis für die Richtigkeit der Auffassung des genannten Aethers als Chinontetrahydrür-*p*-dicarbonsäureäther (vergl. Duisburg, *diese Berichte* XVI, 137, Herrmann, ebend. 1411). Der Succinylobernsteinsäureäthyläther wurde nach Herrmann und der entsprechende, bei 152° schmelzende Methyläther (11 g) in der Weise dargestellt, dass man 9.5 g granulirtes Natrium in 30 g bernsteinsaures Methyl eintrug, einige Tropfen Holzgeist hinzugab, nach 4 Wochen die staubige trockene Masse siebte, mit Säure zersetzte und das Product aus Alkohol krystallisirte. Der Methyläther giebt mit Zinksulfat einen gelben Niederschlag, der jedoch (Unterschied vom Aethyläther) schliesslich orangeroth wird. — Leitet man trockene, salpetrige Säure in ein Gemisch von Succinylobernsteinsäureäther und 80 Th. trockenen Aether ein, so fällt ein weisses Pulver aus, das man mit Aether wäscht und über Schwefelsäure trocknet; es stellt Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther, $C_{12}H_{14}N_2O_8$, dar, ist unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln (in Alkohol und Wasser jedoch nur so lange, als keine chemische Einwirkung stattfand), giebt die Liebermann'sche Nitroso-, nicht die Lassaigne'sche Stickstoffreaction, bräunt sich bei 100°, schmilzt unter Schäumen bei 113—114°, und verwandelt sich 1) durch Erwärmen mit absolutem Alkohol (3 Th.) unter Stickoxydentwicklung in Herrmann's Chinondihydrürdicarbonsäureäther, $C_{12}H_{14}O_6$ ($^1/_2$ Th.); 2) durch Erwärmen mit Wasser in α-Oximidopropionsäureäther (Schmp. 95—96.5°) nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{14}N_2O_8 + 2H_2O = 2C_5H_9NO_3 + 2CO_2;$$

3) durch Stehenlassen mit kaltem Wasser (wobei Lösung eintritt) in Oximidoätherbernsteinsäure nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{14}N_2O_8 + 2H_2O = 2C_6H_9NO_5 = C_2H_2(NOH)\begin{cases}COOH\\COOC_2H.\end{cases}$$

Letztgenannte Säure wird durch Verdunsten ihrer Lösung über Schwefelsäure und wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether, Aetherbenzol, Chloroform und siedendem Benzol gereinigt, bildet Säulen, Nadeln und Blättchen, ist in Petroläther schwer oder unlöslich, reagirt sauer, schmilzt unter Schäumen bei 110 — 111°, geht dabei in α-Oximidopropionsäure über und bildet 2 Reihen von Salzen, nämlich 1) neutrale $C_6H_8NO_5R^I$: z. B. das Ammoniumsalz, Calciumsalz, $(C_6H_8NO_5)_2Ca + 2H_2O$ (Blättchen), Silbersalz (Nadelbüschel oder Körner), Zinksalz (Nädelchen), 2) basische $C_6H_7NO_5R^I_2$ (deren Existenz durch gleichzeitige Anwesenheit von $(NOH)^I$ und COOH bedingt ist), z. B.: das Calciumsalz, $C_6H_7CaNO_5 + 2H_2O$ (durch Alkohol als weisses Pulver fällbar), das Baryumsalz, $C_6H_7BaNO_5 + H_2O$ (schwerlöslich, feinkrystallinisch). Oximidobernsteinsäure, $C_2H_2(NOH)(CO_2H)_2$, entsteht, wenn man eine wässrige Lösung von 1 Mol. obiger Aethersäure mit 1 Mol. Natriumäthylat 3 Tage stehen lässt, mit Silber fällt und die Fällung mit Salzsäure zerlegt; die Säure ist in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol, Chloroform und Petroleumäther schwer oder nicht löslich und zersetzt sich bei 126° unter Aufschäumen; ihr Calciumsalz, $C_4H_3CaNO_5 + 4H_2O$, bildet schwerlösliche Säulchen, ihr Diäthyläther ist eine dickliche, sauer reagirende Flüssigkeit. Im Hinblick auf die geschilderten Umsetzungen stellt Verfasser für Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther und ihren Zerfall in Oximidobernsteinsäureäther folgende Formelgleichung auf:



Wäre nämlich Succinylobernsteinsäureäther nicht p-, sondern o-Dicarbonsäureäther des Tetrahydrochinons, so hätte das Dinitrosoproduct nicht eine Aethersäure, sondern einen Diäthyläther und eine freie Säure liefern müssen. Gabriel.

Ueber die Synthese einer neuen vierbasischen Säure und einer Isomeren der Aconitsäure von G. Schacherl (*Ann.* 229, 89 — 101). In ein Gemisch von Malonsäureäther (86.5 g) und Natriumäthylat (12.5 g Natrium enthaltend) lässt man unter Rückflusskühlung Brommaleïnsäureäther (136 g, bei 140 — 150° unter 25 mm Druck siedend) fliessen, erhitzt nach Vollendung der Reaction noch ½ Stunde, destillirt den Alkohol ab, vermischt mit Wasser und de-

stillirt das abgeschiedene Oel im luftverdünnten Raum. Die Hauptmenge ist Propargylentetracarbonsäureäther,

$$\begin{matrix} C_2H_5 . CO_2 \\ C_2H_5 . CO_2 \end{matrix} > CH . CH < \begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ C . CO_2 . C_2H_5 \end{matrix}$$

siedet bei 220—230° unter 40 mm Druck und stellt ein gelbliches Oel von eigenthümlichem Geruch dar. Wird es (46 g) mit ½ Mol. Alkohol und dann mit 26 g Natronhydrat in wenig Wasser versetzt und nach beendeter Verseifung Salzsäure tropfenweise bis zur sauren Reaction hinzugefügt, so entstehen 2 Schichten: die untere erstarrt krystallinisch, wird in Wasser gelöst, ammoniakalisch gemacht, mit Chlorbaryum gefällt, aus der amorphen Fällung die Säure mit Schwefelsäure freigemacht und durch Verdunsten der Lösung in farblosen Krystallen gewonnen. Die Propargylentetracarbonsäure, $C_7H_6O_8 + 2H_2O$, ist bei 100° wasserfrei und schmilzt alsdann bei 191° unter Kohlensäureentwicklung, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether. Ihr saures Natriumsalz, $C_7H_3O_8Na_3 + 8H_2O$, bildet Krystallkrusten, das Baryumsalz, $C_7H_2O_8Ba_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$, ist amorph, das Calciumsalz ($+3\frac{1}{2}H_2O$) ist krystallinisch. Der beim Erhitzen der Säure auf 200° verbleibende Rückstand stellt, aus Wasser umkrystallisirt, warzenförmige Kryställchen dar, welche bei 186—187° schmelzen und, weil mit der Aconitsäure isomer, Pseudoaconitsäure, $C_6H_6O_6$, genannt werden; ihr Baryumsalz, $(C_6H_3O_6)_2Ba_3 + H_2O$, ist eine krystallinische Fällung. Zur Darstellung des obigen Tetracarbonsäureäthers kann mit gleichem Erfolg der aus Säure, Alkohol und Salzsäure, wie der aus Silbersalz und Jodäthyl bereitete Brommaleïnsäureäther benutzt werden: er hat sich also bei der ersteren Bereitung nicht etwa zu Bromfumarsäureäther umgelagert. Gabriel.

Oxydationsproducte der Kohle bei der Elektrolyse einer ammoniakalischen Lösung von A. Millot (*Compt. rend.* 101, 432 bis 433). Wenn man verdünntes Ammoniak (0.5 L) mit 8 grossen Bunsenelementen 8 Tage lang elektrolysirt und als positiven Pol ein Platinblech, als negativen Retortenkohle (mit Chlor gereinigt) benutzt, so resultirt eine schwarze Lösung. Selbige wird zur Trockniss verdampft und der schwarze Rückstand (6—8 g) mit warmem Alkohol behandelt. Die resultirende, gelbe Lösung scheidet zur Syrupconsistenz verdunstet einen schwachgelben Körper ab, aus welchem durch wiederholte Behandlung mit heissem Wasser und durch Umkrystallisiren schliesslich alles Unlösliche entfernt und Harnstoff (1 g) gewonnen wird: in den unkrystallisirbaren Mutterlaugen ist weder Mellithsäure, noch eines ihrer Derivate nachweisbar. Gabriel.

Methode zur leichten Charakterisirung kleiner Mengen primärer und secundärer Amine von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* IV, 189—194). Bereits in einer früheren Mittheilung hat der

Verfasser erwähnt, dass aus der Einwirkung von α-Dinitrochlorbenzol und Methylamin oder Aethylamin Verbindungen entstehen, welche zur Charakterisirung der Basen benuzt werden können. (Vergl. *diese Berichte* XVIII, 153, R.). Die Reaction gilt ganz allgemein für primäre und secundäre Amine. Man erzeugt die Verbindung, indem man die Lösung der freien Base mit der alkoholischen Lösung des α-Dinitrobrombenzols erwärmt; beim Erkalten der Mischung scheidet sich das Reactionsproduct in braunen Krystallen aus. Sie besitzen die Zusammensetzung, $C_6H_3(NO_2)_2NX_2$. Bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure liefern diese Substanzen krystallisirte trinitrirte Nitramine von der Formel $C_6H_2(NO_2)_3NX.NO_2$. Die entsprechenden Amine werden durch Behandlung der Basen mit Chlorpicryl gewonnen; sie besitzen die Zusammensetzung, $C_6H_2(NO_2)_3NX_2$, und gehen durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure wieder in die Nitramine über; das Chlorpicryl reagirt in alkoholischer Mischung mit Dimethyl- und Diäthylamin bereits in der Kälte. Die folgenden analysirten Verbindungen werden beschrieben:

Dinitrophenylpropylamin $C_6H_3(NO_2)_2NHC_3H_7$. Kleine Nadeln vom Schmp. 95°.

Trinitrophenylpropylamin $C_6H_2(NO_2)_3NHC_3H_7$. Braune Nadeln vom Schmp. 59°.

Trinitrophenylpropylnitramin $C_6H_2(NO_2)_3N.NO_2C_3H_7$. Blassbraune Blättchen. Schmp. 97°.

Dinitrophenylallylamin $C_6H_3(NO_2)_2NHC_3H_5$, schön braune Nadeln; Schmp. 75—76°.

Trinitrophenylallylamin $C_6H_2(NO_2)_3NHC_3H_5$. Schmp. 80°.

Dinitrophenylisobutylamin $C_6H_3(NO_2)_2NHC_4H_9$. Schöne Nadeln, Schmp. 80°.

Trinitrophenylisobutylamin $C_6H_2(NO_2)_3NHC_4H_9$. Schmp. 95°.

Trinitrophenylisobutylnitramin $C_6H_2(NO_2)_4NNO_2C_4H_9$. Feine lange Nadeln. Schmp. 110°.

Zum Schluss wird eine Tabelle von Schmelzpunkten der Verbindungen von primären und secundären Basen der Fettreihe gegeben und eine Mittheilung über die entsprechenden Körper aus aromatischen Basen in Aussicht gestellt.

Mylius.

Schmelz- und Siedepunkt des Cyanbromids von E. Mulder (*Rec. trav. chim.* IV, 151—152). Der Schmelzpunkt des Bromcyans ist von den Autoren verschieden, von 4—40° angegeben worden, was zu der in Wurtz Handwörterbuch ausgesprochenen Vermuthung geführt hat, dass es verschiedene isomere Bromcyane gäbe. Dieser Auffassung schliesst sich der Verfasser nicht an; der von ihm ermittelte Schmelzpunkt des Bromcyans liegt bei ungefähr 52°, der corrigirte

Siedepunkt (750 mm Druck) bei ungefähr 61.3°, so dass zwischen beiden nur eine Differenz von 9.3° bleibt. Mylius.

Ueber ein Additionsproduct des normalen Aethylcyanurats mit Bromcyan von E. Mulder (*Rec. trav. chim.* IV, 147—150). Aethylcyanurat vom Schmp. 29° und Bromcyan vom Schmp. 52° zusammengebracht lösen sich gegenseitig zu einer Flüssigkeit auf, welche ein Additionsproduct beider darstellt. Nach der Analyse besitzt der Körper die Zusammensetzung $2BrCN, C_3N_3, 3OC_2H_5$; bei 8—10° erstarrt er zu einer krystallinischen Masse und dissociirt sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur, indem sämmtliches Bromcyan sich verflüchtigt. Die Verbindung fasst Mulder als ein atomistisches Additionsproduct auf und giebt dafür eine Structurformel, gemäss welcher das Brom des Bromcyans sich mit dem Kohlenstoff, das Cyan sich mit dem Stickstoff des Cyanurats vereinigt hat. — Ein zweites nicht analysirtes flüssiges Additionsproduct besitzt die Zusammensetzung $BrCN, C_3N_3, 3OC_2H_5$. — Ein festes glasartiges Substitutionsproduct entsteht, wenn Aethylcyanurat und Bromcyan einige Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 126° erhitzt werden. Mylius.

Ueber das Verhalten des Cyansilbers zum Schwefelchlorür von R. Schneider (*Journ. pr. Chem.* 32, 187—210). Werden in eine Auflösung von 1 Theil Schwefelchlorür (Sdp. 139°), in der 10 bis 12 fachen Menge trocknen Schwefelkohlenstoffs, 2 Theile völlig trocknes Cyansilber eingetragen, so findet nach kurzer Zeit Einwirkung statt, die man durch Abkühlung mässigen muss. Erwärmt man dann vorsichtig auf 25—30° und filtrirt rasch, so hat man auf dem Filter nur Chlorsilber, während sich aus dem Filtrat Krystalle abscheiden. Diese sind ein Gemenge von Einfach- und Dreifach-Schwefelcyan, welche vielleicht aus einem in erster Phase entstandenen Zweifach-Schwefelcyan oder Rhodan hervorgegangen sind. Beim Erwärmen der Krystalle sublimirt das Einfach-Schwefelcyan, $(CN)_2S$, (*Ann. Chem. phys.* 39, 117; *Ann. Chem. Pharm.* 120, 36); der Rückstand besteht aus dem, jetzt in Schwefelkohlenstoff unlöslich gewordenen, wahrscheinlich polymerisirten, Dreifach-Schwefelcyan, $(CN)_2S_3$ oder $(CN)_6S_9$. Derselbe Körper wird erhalten, wenn man die Mutterlauge der Krystalle eindampft und den Rückstand durch siedenden Schwefelkohlenstoff von beigemengtem Schwefel befreit. Das unlösliche Dreifach-Schwefelcyan ist ein krystallinisches, pomeranzengelbes Pulver, geruch- und geschmacklos, ohne Wirkung auf Pflanzenpigmente. In Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff ist es vollkommen unlöslich; von heisser Salzsäure wird es nicht angegriffen; siedende Salpetersäure löst es allmählig unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Schwefelsäure: eine ähnliche Wirkung hat Königswasser. Aus einer Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird

es durch Wasser wieder gefällt. Beim Erhitzen mit Kalium liefert es Schwefelkalium und Rhodankalium. In concentrirter Kalilauge löst es sich ohne Ammoniakentwicklung; Salzsäure scheint aus der verdünnten Lösung eine Säure zu fällen. Beim Erhitzen zerfällt es im Sinne der Gleichung $2C_6N_6S_9 = 3CS_2 + 12S + C_9N_{12}$. Letzterer Körper, der nach dem Entweichen des Schwefelkohlenstoffs und Schwefels als gelbes, bei noch erhöhter Temperatur in Stickstoff und Cyan zerfallendes Pulver zurückbleibt, ist vielleicht Tricyanuramid $N_3(CN)_9$.

Schotten.

Bemerkung zu vorstehender Abhandlung von E. v. Meyer (*Journ. pr. Chem.* **32**, 210). Der von Schneider beschriebene Körper ist allerdings Tricyanuramid; denn beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170—180° zerfällt er ziemlich glatt in Ammoniak und Cyanursäure. Schmelzendes Kali erzeugt daraus nur spurenweise Cyanursäure.

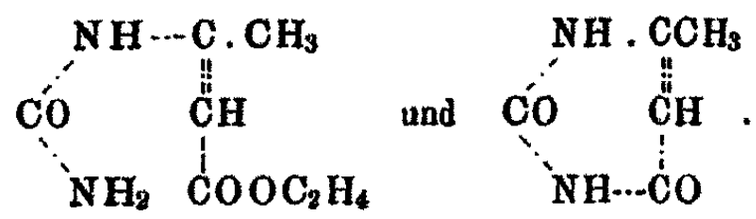
Schotten.

Ueber die Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Abkömmlinge des Harnstoffs und Guanidins von M. v. Stojentin (*Journ. pr. Chem.* 32, 1—32). Aethoxalylchlorid, $CO_2C_2H_5.COCl$, nach den Angaben von v. Richter (*diese Berichte* X, 2228) dargestellt, wirkt auf in Benzol gelösten Diphenylsulfoharnstoff (2 Mol.) beim Erwärmen am Rückflusskühler unter Abscheidung von Kohlensäure, Chloräthyl und Anilin und Bildung von Thiocarbanilidothiooxanilid, $C_{21}H_{17}N_3S_2O$, d. h. Thiooxanilid, in welchem ein Wasserstoffatom durch das einwerthige Radical $CS.NH.C_6H_5$ ersetzt ist. Der Körper fällt beim Erkalten in feinen verfilzten Nadeln aus und wird aus viel heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. Er löst sich auch in Aether, nicht aber in Wasser, von welchem er in der Wärme theilweise zersetzt wird. Er schmilzt bei 231°. Bei längerem Aufbewahren zersetzt er sich unter Abgabe von Schwefelwasserstoff und Entwicklung eines eigenthümlichen, stechenden Geruchs. In concentrirter Schwefelsäure ist er löslich; in Anilin mit bluthrother Farbe; in warmer, wässriger Alkalilauge unter Abgabe von etwas Schwefelwasserstoff: Säuren fällen ihn aus der alkalischen Lösung theilweise wieder aus. Bei längerer Einwirkung wird er von der Alkalilauge vollständig zersetzt, vollständig auch von Jodwasserstoff beim Erhitzen im Rohr. Von rauchender Salpetersäure wird das Thiooxanilid in ein krystallisirtes, bei 235° schmelzendes Nitroproduct verwandelt, welches sich in warmem Alkali unter Entwicklung von Ammoniak- und Bittermandelölgeruch und Abscheidung von *p*-Nitroanilin löst. Silbernitrat wirkt in der Wärme auf eine alkoholische Lösung des Thiooxanilids unter Bildung von Diphenylparabansäure. Daneben entsteht Schwefelsilber und Anilin. Diphenylparabansäure, die aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirt, löslich in Aether, unlöslich in Wasser,

Schmp. 204°, wird von rauchender Salpetersäure in Dinitro-Diphenylparabansäure verwandelt. In Gegenwart von Anilin wirkt Silbernitrat auf eine erwärmte alkoholische Lösung des Thiooxanilids unter Bildung von Oxalyltriphenylguanidin, welches Hofmann (*diese Berichte* III, 764) aus dem Cyanid des Triphenylguanidins durch Behandeln mit Salzsäure erhielt. In warmem alkoholischem Ammoniak löst sich das Thiooxanilid unter Abscheidung eines in Nadeln krystallisirenden Körpers, $C_{14}H_{18}N_4O_3$, und eines in Blättern krystallisirenden, schwefelhaltigen. — Auf in Benzol suspendirten Monophenylthioharnstoff wirkt Aethoxalylchlorid auch in der Wärme nur langsam ein. Wird das Product nach einiger Zeit gekocht, so krystallisirt aus dem Filtrat zunächst unveränderter Harnstoff, dann in feinen, bei 215° schmelzenden Nadeln Oxalyldiphenyldithiobiuret $C_{16}H_{11}N_3S_2O_2$. Daneben entsteht Chloräthyl, Ammoniak und Wasser. Heisse Alkalilauge zersetzt es unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Oxalsäure. — Monophenylharnstoff löst sich beim Erwärmen mit Aethoxalylchlorid unter Entwicklung von Chloräthyl und Kohlenoxyd und Abscheidung zweier krystallisirter Körper. Aus einer Lösung in möglichst wenig kochendem absolutem Alkohol scheiden sich bei beginnendem Erkalten Nadeln von Phenylallophansäureester, Schmp. 120°, aus; dann Blättchen von Monophenylparabansäure, Schmp. 208°. Letztere Verbindung reagirt in Lösung schwach sauer, ist nicht unzersetzt sublimirbar, löst sich in Salzsäure ohne Veränderung, in heissen Alkalien unter Abspaltung von Oxalsäure. — β-Diphenylharnstoff wird, in Benzol suspendirt, von Aethoxalylchlorid unter Abscheidung von Chloräthyl und Wasser in Diphenylparabansäure. — Triphenylguanidin wird auch in Gegenwart von Benzol, von Aethoxalylchlorid heftig angegriffen; es resultirt das aus Alkohol in Nadeln krystallisirende salzsaure Carbonyltriphenylguanidin, Schmp. 100°. Alkoholische Kalilauge und Natriumamalgam erzeugen daraus wieder Triphenylguanidin; Silbernitrat in heisser alkoholischer Lösung erzeugt in Aether fast unlösliche Octaëder von salpetersaurem Carbonyltriphenylguanidin; daneben in Aether leicht lösliche Nadeln, $C_{15}H_{12}N_2O_3 + \frac{1}{2}aq$, Schmp. 200°, von unbekannter Constitution. Derselbe Körper entsteht bei der Behandlung des salzsauren Carbonyltriphenylguanidins mit concentrirter Salpetersäure. Schotten.

Versuche zur Synthese von Körpern der Harnsäurereihe von Robert Behrend (*Ann. Chem. Pharm.* **229**, 1—44. Vorläufige Mittheilung, *diese Berichte* XVI, 3027; XVII, 2846). 20 g Acetessigäther und 10 g Harnstoff werden mit etwa 40 ccm Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure in geschlossenem Gefäss einige Tage stehen gelassen, dann der Alkohol über Schwefelsäure verdunstet und die trockene Masse mit Wasser von Harnstoff befreit. Der neue Körper

(ca. 40 g), β-Uramidocrotonsäureäther $C_7H_{12}N_2O_3$, bildet seidenglänzende, bei 165—166° schmelzende Nadeln, löst sich in Aether und besser in heissem als in kaltem Alkohol, zerfällt, mit Salzsäure erhitzt, in Kohlensäure, Aceton, Alkohol und Harnstoff, und liefert, mit concentrirter Natronlauge erwärmt, ein in feinnadligen, kegelförmigen Aggregaten krystallisirendes Salz $C_5H_7N_2O_3Na$, welches über 100° schnell $1H_2O$ verliert. Das Salz wird schon durch Säuren (auch Kohlensäure) in Methyluracil, $C_5H_6N_2O_2$, verwandelt, welches wenig in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, fast gar nicht in Aether löslich ist, in Nädelchen anschiesst, sich bei 270—280° unter Bräunung und ohne Schmelzung zersetzt und mit Natronlauge obiges Salz zurückbildet. Verfasser stellt für β-Uramidocrotonsäure und Methyluracil folgende Formeln auf:



Aus Monochloracetessigäther (13 g) und Harnstoff (5 g), in alkoholischer Lösung mit wenig Salzsäure wurde nach 5 monatlichem Stehen 1 g einer Substanz $C_7H_{10}N_2O_3$ erhalten. — Methyluracil giebt mit Brom Brommethyluracil $C_5H_5BrN_2O_2$, alkohollösliche Prismen, welche über 230° ohne Schmelzung zerfallen und (ebenso wie Methyluracil) in Berührung mit Brom und Wasser in Dibromoxymethyluracil $C_5H_6Br_2N_2O_3$, kubische Kryställchen (Zersetzungspunkt über 230°) übergehen. Aus einer Lösung von Methyluracil in Kalilauge fällt Jod eine goldgelbe, in Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{10}H_{12}J_2N_4O_5$ aus. Aus dem Kaliumsalz des Methyluracils und Jodmethyl entstehen bei 140° eine in Chloroform schwer und eine darin nichtlösliche Verbindung: Letztere ist Trimethyluracil $C_7H_{10}N_2O_2$ (Nädelchen vom Schmp. 103° nicht in Aether, leicht in Alkohol, Jodmethyl und Wasser löslich), erstere Methyluracildihydrür (Blättchen vom Schmp. 219° nicht in Aether, ziemlich in Wasser löslich). Durch 10stündiges Erhitzen von 20 g Phosphorpentachlorid, 40 g Phosphorylchlorid und 5 g Methyluracil auf 120—130° gewinnt man nach Austreibung des Phosphorylchlorids durch Abblasen mit Dampf über 3 g eines Chlorids $C_5H_3N_2Cl_3$, welches bei 245—247° unter Zersetzung siedet und die Dichte 1.6273 bei 21.8° besitzt. Mit Kaliumpermanganat oxydirt liefert Methyluracil (Brommethyluracil) Acetylharnstoff, Oxalsäure u. s. w. — Trägt man 4 g Methyluracil allmählich in 10 ccm Salpetersäure (1.5) ein unter Erwärmen, so fällt nach Verdünnen mit Wasser eine krystallinische Substanz $C_5H_2N_4O_5$, welche sechsseitige, schief abgestumpfte Prismen oder Blättchen darstellt, in siedendem Wasser, Alkohol und Aether

löslich ist, bei ca. 210° unter Bräunung zerfällt und höher erhitzt, verpufft. Das Filtrat von letzterer Verbindung enthält Oxalsäure und Nitrouracilcarbonsäure; um diese zu isoliren, neutralisirt man das Filtrat annähernd mit Kalilauge jedoch nicht soweit, dass es dunkelgelb wird: nunmehr fällt (eventuell nach längerem Stehen) saures nitrouracilcarbonsaures Kalium $C_5H_4N_3O_7K$ krystallinisch (nach dem Reinigen fast farblose, halbkugelige Aggregate) aus. Das neutrale Baryumsalz, $C_5H_3N_3O_7Ba + {}^1/_2H_2O$, bildet canariengelbe Prismen. Das saure Kaliumsalz zerfällt bei 130° in Kohlensäure, Wasser und das Kaliumsalz des Nitrouracils, welches in Wasser schwerlöslich, daraus in concentrisch gruppirten Prismen anschiesst und mit Salzsäure goldgelbe, schwer wasserlösliche Nadeln von Nitrouracil, $C_4H_4N_3O_4$, liefert, die ohne zu schmelzen beim Erhitzen verpuffen. Durch Zinn und Salzsäure geht Nitrouracil als Amidouracil $C_4H_5N_3O_2$ (concentrisch gruppirte, verfilzte Nädelchen) in Lösung, während sich Oxyuracil (Isobarbitursäure) $C_4H_4N_2O_3$ (mikroskopische, den Blutkörperchen ähnliche Individuen) abscheidet. Eine wässrige Lösung eines Amidouracilsalzes giebt mit Kaliumcyanat eine gelbe Fällung, welche aus heissem Wasser in farblosen, mikroskopischen Nadeln anschiesst, die Formel $C_5H_6N_4O_3 + {}^2/_3H_2O$ besitzt und als Hydroxyxanthin (vgl. Fischer's Formel für Xanthin, *diese Berichte* XVII, 1788) angesprochen wird. Durch Oxydation mit chlorsaurem Kali und Salzsäure wurde das Hydroxyxanthin in Alloxan übergeführt, letzteres durch Schwefelwasserstoff zu Alloxantin reducirt und als solches identificirt. — Im Brom- resp. Nitromethyluracil ist Br resp. NO_2 an die Stelle von H der Methingruppe (s. o. die Formel des Methyluracils). Bezüglich der übrigen Constitutionsformeln sei auf das Original verwiesen. Gabriel.

Ueber Fulminursäure I. von A. Ehrenberg (*Journ. f. pr. Chem.* 82, 97—111). Wenn Knallquecksilber etwa 8 Stunden mit Wasser am Rückflusskühler gekocht wird, so resultirt ein rothbraunes Pulver, ein Gemisch von Quecksilberoxyd, Carbonat und Fulminurat. Ganz verdünnte Säuren lösen die beiden ersteren auf und lassen das Fulminurat als gelblich weisses Pulver zurück. Durch Erwärmen mit Ammoniak wird das Quecksilbersalz in fulminursaures Ammon verwandelt. Auch aus dem ersten wässerigen Filtrat der Quecksilbersalze lässt sich nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff fulminursaures Ammon gewinnen. Concentrirte Salzsäure erzeugt aus fulminursaurem Silber neben Kohlensäure und Spuren von Kohlenoxyd — entgegen den Erfahrungen von Divers und Kawakita (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 148) — Hydroxylamin, und zwar sowohl wenn die Salzsäure im Rohr bei 110°, als wenn sie im offenen Gefäss auf dem Wasserbad, und wenn sie ca. 10 Tage bei

gewöhnlicher Temperatur einwirkt. Bei der Umsetzung im Rohr wurden von 10 g Silberfulminurat 4.7 g Salmiak und 2—2.66 g Hydroxylaminchlorhydrat erhalten. Hat man nach der Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur die durch Glaswolle filtrirte Flüssigkeit über Schwefelsäure, Kalk und Kali verdunsten lassen, so extrahirt warmer absoluter Alkohol die nicht zerlegte Fulminursäure und salzsaures Hydroxylamin. Ferner krystallisirt beim Erkalten des Alkohols eine neue, noch nicht näher untersuchte, stickstoffhaltige Säure aus. Ein anderer Theil dieser in Alkohol sehr schwer löslichen Säure bleibt zurück. Chlorammonium bildet sich nicht einmal in Spuren. Behandelt man fulminursaures Kali in Gegenwart von Alkohol mit Salzsäuregas, so entsteht ein öliger, mit Wasserdämpfen flüchtiger Körper, der aber nicht, wie Schischkoff (*Ann. Chem. Pharm.* 97, 61), annimmt, der Aethyläther der Fulminursäure ist, sondern die Zusammensetzung $C_6H_{11}NO_5$ hat, sich mit Basen zu krystallisirten Verbindungen vereinigt und beim Erwärmen mit Salpetersäure Oxalsäure liefert. Wirkt Salzsäuregas längere Zeit in Gegenwart von Alkohol auf fulminursaures Kali, so entsteht eine in Wasser schwer lösliche krystallisirte Säure, deren Untersuchung, ebenso wie die des erwähnten Oels, noch fortgesetzt wird. Schotten.

Ueber Chlor- und Bromfulminursäure von A. Ehrenberg (*Journ. f. pr. Chem.* 82, 111—116). Leitet man unter Abkühlung trockenes Chlor in trockenen Aether, in welchem fein zerriebenes Silberfulminurat suspendirt ist, filtrirt und bläst den Aether durch einen trocknen Luftstrom weg, so bleibt Monochlorfulminursäure als blendend weisse Krystallmasse zurück. Aus heissem Chloroform krystallisirt sie beim Erkalten in derben, spiessigen Krystallen; leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Chloroform. In Wasser ist die Säure löslich, wird aber, zumal beim Erwärmen, zersetzt. Dabei destillirt ein den gechlorten Nitromethanen ähnlich riechendes Oel, während Salmiak zurückbleibt. Mit Ammoniak, Silber und Kupfer bildet die Chlorfulminursäure krystallisirte Salze, die aber ebenfalls von Wasser leicht angegriffen werden. Mit Nitromethannatrium und mit Natriumacetessigester in alkoholischer Lösung erhitzt, bildet sie krystallisirte, zur Zeit noch nicht untersuchte Verbindungen. — Die in derselben Weise dargestellte Bromfulminursäure krystallisirt aus Chloroform in feinen, weissen Blättchen. Gegen Lösungsmittel verhält sie sich, wie jene; doch wird sie von kaltem Wasser weniger leicht zersetzt. Beim Eintragen einer kalt bereiteten wässerigen Lösung in eine Lösung von Silbernitrat fällt ein Niederschlag von der Zusammensetzung $C_3Ag_2BrN_3O_3$. Auch von der gebromten Säure wird sich, wie es bei der gechlorten der Fall ist, bei Anwendung von nur einem Aequivalent Silbernitrat, auch das Salz $C_3HAgBrN_3O_3$ darstellen lassen. Schotten.

Ueber Natriumfulminat von A. Ehrenberg (*Journ. f. pr. Chem.* 32, 230—234). Lässt man die wasserhelle Flüssigkeit, welche durch Reduction von Knallquecksilber mittelst eines nicht zu grossen Ueberschusses von Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser entsteht, über Kalk und concentrirter Schwefelsäure langsam verdunsten, wäscht die ausgeschiedenen Prismen mit absolutem Alkohol und trocknet sie oberflächlich auf Fliesspapier, so hat man reines Natriumfulminat, $C_2N_2O_2Na_2 + 2aq$. Während das Rohproduct beim Verdunsten über Schwefelsäure mehrmals spontan explodirte, kam dies beim Trocknen der reinen Krystalle nie vor. Das Krystallwasser entweicht beim Stehen über Kalk oder Schwefelsäure. Bleibt die Flüssigkeit, welche durch Eintragen von Natriumamalgam zu unter Wasser befindlichem Knallquecksilber entsteht, stehen, nachdem das Knallquecksilber gerade verschwunden ist, also etwa die Hälfte des nöthigen Amalgams verbraucht ist, so krystallisirt das Doppelsalz $Na_2C_2N_2O_2 + HgC_2N_2O_2 + 4aq$ in grossen, farblosen Blättern. Es ist leicht löslich in Wasser; übrigens weit weniger explosiv, als das Natriumsalz und verhält sich etwa wie Knallquecksilber. Wenig verdünnte Säure scheidet aus der wässerigen Lösung reines Knallquecksilber ab, während sich Blausäure durch den Geruch bemerkbar macht. Bei der Zersetzung des Doppelsalzes durch Salzsäure erhält man nach Entfernung des Quecksilbers aus der Lösung Chlornatrium, Chlorammonium, Hydroxylaminchlorhydrat; ausserdem entsteht auch Blausäure. Eine Lösung von Natriumfulminat wird schon durch Kohlensäure zersetzt. Bei der Zersetzung durch den Strom von 4 Bunsenelementen tritt an der Kathode Natron und Wasserstoff auf, an der Anode Ammoniumcarbonat, Cyanammonium, eine humusartige Substanz und von Gasen zunächst nur Sauerstoff, dann noch Kohlenoxyd, Stickoxydul, Stickstoff, gegen Ende fast nur Kohlensäure mit wenig Blausäure. Ammoniak, Kohlensäure und Blausäure erhält man auch bei der Oxydation von Knallnatron durch Wasserstoffsuperoxyd (vergl. *diese Berichte* XV, 1445).

Schotten.

Ueber Melanurensäure, vorläufige Mittheilung von M. Striegler (*Journ. f. pr. Chem.* 32, 128). Die zuerst von Liebig und Wöhler aus Harnstoff dargestellte, später von Gabriel, Jäger, Volhard unter dem Namen Ammelid beschriebene Melanurensäure bildet mit Basen zwei Reihen von Salzen, $C_6N_8H_7M^IO_4$ und $C_6N_8H_6M_2^IO_4$. Mit Phosphorpentachlorid liefert sie Phosphoroxychlorid und Cyanurchlorid; gegen sonstige Reagentien verhält sie sich ziemlich indifferent.

Schotten.

Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Mekonsäure von E. Hilsebein (*Journ. f. pr. Chem.* 32, 129—153). Chlormekensäure, $C_5ClO.OH.(CO_2H)_2$, wird aus der Mekonsäure,

$C_5HO_2.OH.(CO_2H)_2$, auf folgende Weise dargestellt. 80 g fein gepulverte, vollkommen entwässerte Mekonsäure werden mit 417 g (5 Molekülen) Chlorphosphor in einer geräumigen, mit Rückflusskühler verbundenen Retorte zusammengebracht. Auf Zusatz von etwa 250 g Phosphoroxychlorid erfolgt eine stürmische Reaction, die durch 1 — 1½ stündiges Erhitzen zu Ende geführt wird. Dann wird das Phosphoroxychlorid abdestillirt, der zurückbleibende Syrup, vermuthlich das Chlorid $C_5HCl_5\}COCl\}_2$, in Eiswasser eingetragen und die entstandene Lösung nach dem Filtriren mehrmals mit Aether extrahirt. Die sich nach dem Verdunsten des Aethers beim Stehen über Schwefelsäure ausscheidenden Krystalle werden wiederholt aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt etwa 13 pCt. der angewendeten Mekonsäure. Die Chlormekensäure ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser schwerer und krystallisirt hieraus in durchsichtigen, sternförmig gruppirten, schiefwinkligen Prismen mit 1 Molekül Wasser. Die wässerige Lösung wird von Eisenchlorid intensiv dunkelgrün gefärbt. Die Säure schmilzt bei 165° unter Schwärzung und stürmischer Gasentwicklung. Ihre Entstehung aus dem flüssigen hypothetischen Chlorid erfolgt wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$C_5HCl_5\}COCl\}_2 + 4H_2O = C_5ClO.OH.\}CO_2H\}_2 + 6HCl.$$

Wird das Chlorid statt in Eiswasser in warmes Wasser eingetragen, so erfolgt totale Zersetzung, wobei Oxalsäure entsteht. Der durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure dargestellte Chlormekensäuremonoäthylester krystallisirt aus Alkohol in wolligen Nadeln; in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich. Bei längerem Erhitzen mit Wasser zerfällt er in Alkohol und die Säure. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol löst er sich leicht. Er schmilzt unzersetzt bei 148°. Der Acetylchlormekensäureäthylester krystallisirt in Nadeln, Schmelzpunkt 70°, schwer löslich in Wasser. Das Barytsalz der Säure, $C_5ClO.OH.CO_2H.CO_2ba$, fällt beim Versetzen der concentrirten wässerigen Lösung mit Barytwasser in der Kälte in zu Warzen vereinigten, glänzenden Prismen. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, und krystallisirt daraus in zolllangen, feinen Prismen ohne Wasser. Ueberschüssiges Barytwasser fällt aus der heissen Lösung des sauren Salzes das basische Salz $C_5ClO\}CO_2\{Ba.OBaO.C_5ClO\}CO_2\{_2Ba$ als gelblich weisses, in Wasser vollkommen unlösliches, krystallinisches Pulver. Erhitzt man entwässerte Chlormekensäure über den Schmelz- und Zersetzungspunkt hinaus bis auf 240°, so sublimirt, während 2 Moleküle Kohlensäure entweichen, Pyrochlormekensäure, $C_5H_3ClO_2$, in Nadeln. Dieselbe krystallisirt aus

Wasser mit 1 Molekül Wasser in glänzenden Prismen; sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether; schmilzt bei 174°, ist aber schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig; von eigenthümlichem Geruch. Pyrochlormekensaurer Kalk, $\{C_5H_2ClO\}_2O_2Ca$, fällt beim Neutralisiren der wässerigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat in warzenförmig gruppirten Nadeln. Er ist schwer löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in farblosen, durchsichtigen Nadeln ohne Wasser. Ueber 110° erhitzt, zersetzt er sich unter Abspaltung von Kohlensäure. — Löst man die Chlormekensäure in concentrirtem, wässerigem Ammoniak, so färbt sich die Lösung erst roth, dann dunkelblau. Salzsäure fällt daraus nach 24stündigem Stehen ein blauschwarzes, stickstoffhaltiges Pulver, welches beim Drücken mit dem Glasstab grünen Metallglanz annimmt. Dieses Mekenblau löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkalien mit prachtvoll blauer Farbe. Beim Kochen verschwindet die Farbe. Aus der kalten alkalischen Lösung fällt es auf Zusatz von Säure unverändert wieder aus. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol ist es vollkommen unlöslich. Aether extrahirt dem salzsauren Filtrat vom Mekenblau das Mekenroth, ein dunkelrothes, stickstoffhaltiges Pulver, schwer löslich in Alkohol, leicht in verdünnten Säuren mit schön rother Farbe. Bei erhöhter Temperatur zerstört Ammoniak die Chlormekensäure vollständig. In dem Verhalten zu Ammoniak unterscheidet sich also die Chlormekensäure von der Komensäure, Komansäure, Chelidonsäure und Cumalinsäure, welche leicht in Pyridinderivate umgewandelt werden. — Mit Natriumamalgam in saurer Lösung zusammengebracht, nimmt die Chlormekensäure 2 Atome Wasserstoff auf. Die Dihydrochlormekensäure ist in Wasser schwerer löslich als jene, leicht in Alkohol und Aether; sie schmilzt bei 145°. Bei 127° siedende Jodwasserstoffsäure greift die Chlormekensäure nicht an. Rauchende Jodwasserstoffsäure reducirt bei vierstündigem Erhitzen auf 100° im Rohr zu Oxyamylendicarbonsäure, $C_5H_{10}O\{CO_2H\}_2$. Dieselbe ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen, durchsichtigen, spiessigen, harten Krystallen ohne Wasser; in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, in Chloroform und Benzol unlöslich. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung. Sie schmilzt bei 149° und sublimirt unzersetzt. Von Ammoniak wird sie weder in der Kälte noch in der Wärme angegriffen. Das neutrale Silbersalz ist ein in Wasser unlösliches krystallinisches Pulver. Mit Cyankali bildet es ein in Wasser leicht lösliches, in Prismen krystallisirendes Doppelsalz. Das neutrale Kalk- und Barytsalz bilden in Wasser schwer lösliche Prismen. Der Diäthylester ist eine in Wasser unlösliche, gegen 250° siedende Flüssigkeit. Bei der Destillation mit Aetzkalk liefert die Oxyamylendicarbonsäure einen Amylalkohol. Schotten.

Chemische Untersuchung der Bestandtheile des Campheröls von Hikorokuro Yoshida (*Chem. Soc.* 1885, 779—800). Das Campheröl, d. i. das Oel, aus welchem der Campher auskrystallisirt ist, lässt sich durch häufig wiederholte fractionirte Destillation in wesentlich vier Bestandtheile zerlegen:

Terebenten,	Siedepunkt 156°	 7	pCt.
Citren,	» 172—173°	. . 20	»
Campher,	» 205°	. . . . 22.8	»
Camphorogenol,	» 212—213°	. . 50	»

Unterhalb 156° destillirt nur eine ganz geringe Menge, 0.2 pCt., eines gegen 145° siedenden Kohlenwasserstoffs. Das Terebenten des Campheröls ist identisch mit dem Terebenten des französischen Terpentinöls; es liefert dasselbe Hydrochlorid, Dihydrochlorid, Nitrosylchlorid und Nitrosoterpen. Abweichend von früheren Angaben wurde das optische Drehungsvermögen $[\alpha]j = -76.1^0$ gefunden. Das specifische Gewicht war bei 15° = 0.8641. — Der bei 172—173° siedende Kohlenwasserstoff, specifisches Gewicht auf Wasser von 20° bezogen = 0.8733, hat einige Aehnlichkeit mit dem Citren des Citronenöls, weicht aber im optischen Drehungsvermögen ab $[\alpha]j = -68.3^0$ und darin, dass er bei der Behandlung mit Salpetersäure kein Terpin liefert. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht kein Campher, vielmehr ein Körper $C_{10}H_{16}O$, der wahrscheinlich identisch ist mit dem von Wright (*Chem. Soc.* 1883, 554) bei der gleichen Behandlung von Hesperidin erhaltenen. Das Dihydrochlorid des Campherölcitrens scheidet sich aus Aether in glänzenden, rhombischen Krystallen ab, Schmelzpunkt 58—59°. Das Dibromid zerfällt beim Erhitzen in Bromwasserstoff und Cymol. — Das bei 212—213° siedende Camphorogenol, $C_{10}H_{18}O_2$, oder Campherhydrat ist ein farbloses Oel von mildem, campherähnlichem Geruch; specifisches Gewicht bei 20° = 0.9794; $[\alpha]j = 29.6^0$. Wird es einige Stunden im Sieden erhalten, so polymerisirt sich ein Theil, während gleichzeitig Campher entsteht; von letzterem bei sechsstündigem Erhitzen 11.3 pCt. Bei der Behandlung mit warmer verdünnter Salpetersäure entsteht eine reichliche Menge Campher, ebenso bei der Behandlung mit Chromsäure. Heisse, starke Salpetersäure verwandelt das Camphorogenol in Camphersäure und andere Oxydationsproducte, welche auch bei der directen Oxydation von Campher entstehen. Essigsäureanhydrid und Benzoësäure liefern beim Erhitzen auf 210° keine Aether, sondern erzeugen nur geringe Mengen von Campher. Beim Erwärmen mit Alkohol und Natrium geht das Camphorogenol in Borneol über; beim Erwärmen mit Chlorzink in Cymol, wobei wahrscheinlich Campher als Zwischenproduct entsteht.

Schotten.

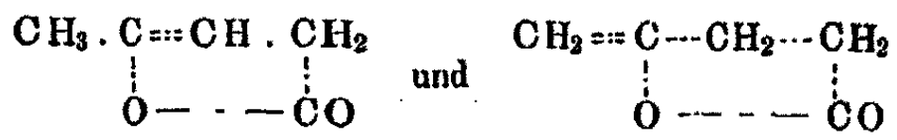
Ueber den krystallographischen Charakter der Substitutionsproducte des Camphers von P. Cazeneuve und Morel (*Compt. rend.* 101, 438—440). Während Campher in regulären, hexagonalen Prismen krystallisirt, gehören Chlor-, Jod-, Brom- und Cyancampher dem klinorhombischen System an und sind isomorph, Dichlor-, Chlorbrom-, Chlornitro-, Dibrom- und Bromnitrocampher krystallisiren orthorhombisch und zeigen krystallographische Analogie, wenn nicht Isomorphie; Zinknitrocampher, $[C_{10}H_{14}(NO_2)O]_2Zn$, bildet hexagonale Tafeln und Blättchen. Gabriel.

Wirkung des Jodphosphoniums auf Aethylenoxyd von J. de Girard (*Compt. rend.* 101, 478—479). Jodphosphonium (30 g) und Aethylenoxyd (20 g) wirken unter freiwilliger Erhitzung und Bildung von Aethylenjodid (Schmelzp. 81—82°) und Phosphorwasserstoff auf einander ein. — Aus Aether oder Aethylalkohol und Jodphosphonium entsteht Aethyljodid, aus Propylalkohol Propyljodid. Bezüglich der Wirkung des nämlichen Agens auf Aldehyde vergl. *diese Berichte* XVII, 417, Ref. Gabriel.

Ueber die auswählende alkoholische Gährung des Invertzuckers von H. Leplay (*Compt. rend.* 101, 479—482). Verfasser findet in Uebereinstimmung mit Dubrunfaut, dass bei der alkoholischen Gährung des Invertzuckers zuerst ein optisch neutraler Zucker verschwindet, und dass der zuletzt verschwindende Zucker dagegen stark links dreht. Verfasser glaubt daher im Gegensatz zu Maumené (vergl. *diese Berichte* XVIII, 501, Ref.) und Bomquelot (vergl. ebenda 432 und 501), dass eine auswählende Gährung existirt. Gabriel.

Ueber einige Abkömmlinge der Lävulinsäure von Ludwig Wolff (*Ann.* 229, 249—285). Bei sehr langsamer Destillation (in 4 Stunden) geht Lävulinsäure (20 g) unter Wasserabspaltung fast vollständig in α- und β-Angelicalacton, $C_5H_6O_2$, (20 g) über (die restirende Harzmasse (A) beträgt ca. 6 g). Das Destillat wird mit Pottaschelösung [selbige nimmt Essigsäure und Ameisensäure (?) auf] durchgeschüttelt und durch Fractioniren in zwei Hauptproducte vom Siedep. 165—170°, resp. 200—210° geschieden. Aus ersterem gewinnt man α-Lacton, welches bei 0° zu sechsseitigen, bei 18—18.5° schmelzenden Prismen erstarrt, bei 166.5—168° siedet und dabei (ebenso bei Destillation mit Wasserdampf) partiell zerfällt, sich in 20—22 Theile Wasser bei 15° löst und daraus durch Pottasche wieder ausfällt. β-Lacton wird, da es durch Destillation partiell in die α-Verbindung übergeht, durch Fractionirung des Antheils 200—210° (s. o.) nur unter grossen Verlusten gewonnen und besser derart bereitet, dass man 25—30 g Lävulinsäure während $1^1/_2$—2 Stunden so destillirt, dass sich etwas weniger als die Hälfte der Säure unverändert im Destillat

vorfindet; letzteres liefert bei Fractionirung unter 25 mm Druck β-Lacton mit dem Sieden 78—82° (rein bei 83—84°), während α-Lacton bei 51° übergeht. Die Abscheidung des β-Lactons aus dem Gemisch der beiden Isomeren kann leicht durch Kochen mit Wasser bewerkstelligt werden, welches α-Lacton in Lävulinsäure verwandelt, während β-Lacton dagegen sehr beständig ist. β-Lacton erstarrt noch nicht bei —17°, ist mit Wasser mischbar und durch Pottasche daraus wieder abscheidbar, hat die Dichte 1.1084 bei 0° und siedet bei 208 bis 209° [751 mm]. — Beide Lactone gehen durch kaltes Barytwasser in Lävulinsäure über. Durch Ammoniak wird das α-Lacton in Lävulinsäureamid, $C_5H_9NO_2$, verwandelt, welches bei 107—108° unter partieller Zersetzung schmilzt, sechsseitige Tafeln bildet, leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Mit Brom in Schwefelkohlenstoff bei 0° zusammengebracht, geht das α-Lacton in Dibromvalerolacton, $C_5H_6O_2Br_2$, über, welches in mikroskopischen, bei 78—81° schmelzenden Nadeln auftritt und durch Feuchtigkeit in Bromwasserstoff und Monobromlävulinsäure zerfällt. Letztere bildet büschelförmige Nadeln, schmilzt bei 59°, ist leicht in Alkohol, Wasser und Aether, schwieriger in Schwefelkohlenstoff löslich, und giebt (in Chloroform) mit Brom Dibromlävulinsäure vom Schmelzp. 113—114°. Letztere entsteht auch, wenn man 1 Theil Brom und 3 Theile Lävulinsäure (beide in Chloroform gelöst; vergl. auch Hell und Kehrer, *diese Berichte* XVII, 1981) zusammenbringt; die Ligroïnäthermutterlauge der Säure giebt bei weiterer Behandlung mit Brom Tribromlävulinsäure in dicken, bei 81.5—82° schmelzenden Prismen, welche in den üblichen Lösungsmitteln leichter als die Dibromsäure löslich sind. Das β-Lacton fixirt ebenfalls Brom: es entsteht ein öliges (anscheinend Dibrom-) Additionsproduct, welches mit Wasser wie das Dibromvalerolacton Monobromlävulinsäure liefert. Das α-Lacton bildet mit Chlorwasserstoff bei 0° Monochlorvalerolacton, $C_5H_6O_2 . HCl$, ein Oel: dies zerfällt mit Wasser in Salzsäure und Lävulinsäure, giebt bei Destillation unter vermindertem Druck β-Lacton und liefert mit Brom kein Additions-, sondern ein Substitutionsproduct, $C_5H_4O_2 . HCl . Br_2$ (Oel), welches sich mit Wasser in Salzsäure und Dibromlävulinsäure umsetzt. β-Lacton wird weder von Chlorwasserstoffsäure angegriffen, noch durch Essigsäure und Zink reducirt. — Durch Destillation des Harzes (*A*) (s. o.) erhält man neben zwei anderen Verbindungen weisse Blättchen vom Schmelzp. 208° und der Formel $C_{10}H_{10}O_3$. — Verfasser giebt den beiden Lactonen die Formeln



und vermuthet, dass dem α-Lacton die erstere zukommt. Gabriel.

Ueber Benzolhexabromid von J. Meunier (*Compt. rend.* **101**, 378—381). Man lässt Brom (550 g) im Sonnenlicht in siedendes Benzol (250 g) tropfen und kocht etwa 4 Stunden, decantirt nach dem Erkalten von den Krystallen, wäscht, presst, trocknet und sublimirt sie, wobei zunächst Tribrombenzol entweicht. Aus den völlig weissen Antheilen des Sublimates wird durch Umkrystallisiren aus Benzolalkohol Benzolhexabromid (85 g) erhalten, welches bei 212° ohne Zersetzung schmilzt, schiefrhombische Prismen bildet (a : b : c = 1.0191 : 1 : 0.523; ZX = 69.14°) und mit α-Benzolhexachlorid isomorph ist. Aus dem flüssigen Nebenproduct wurden ca. 200 g Brombenzol isolirt.

Gabriel.

Ueber Citronenöl von G. Bouchardat und J. Lafon (*Compt. rend.* **101**, 383—385). Nach den Untersuchungen der Verfasser ist Citronenöl ein complexes Gemisch, welches etwas Cymol und Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ enthält. Unter letzteren findet sich hauptsächlich Citren, welches bei 176° siedet, über +105° dreht und ein festes Dichlorhydrat bildet. Ausserdem sind mehrere Terpene vorhanden, welche unter 162° zu sieden beginnen und deren Monochlorhydrate verschiedene Drehungsvermögen aufweisen. Gabriel.

Ueber das Verhalten einiger Nitrotoluidine gegen reducirende Substanzen von F. Graeff (*Ann.* **229**, 340—352). Die Arbeit ist im Wesentlichen bereits durch Limpricht (vergl. *diese Berichte* XVIII, 1403) mitgetheilt. Nachzutragen ist folgendes. Hydrazoanilin (aus *m*-Nitranilin) bildet ein wasserfreies Oxalat, welches schon bei 60° sich zu zersetzen beginnt. In wässriger Lösung (frei oder als Sulfat) nimmt die Base 5 Atome Brom auf und giebt in Alkohol schwer, in Aether leicht lösliche Nadelbüschel vom Schmelzpunkt 150°. Hydrazoacetanilid, $(C_6H_4NH(C_2H_7O)NH\cdots)_2$, aus Nitranilid und Natriumamalgam stellt feine, hellgelbe Nadeln (Schmp. 247°) dar; aus Hydrazoanilin und Acetanhydrid erhält man feine Nadeln. Das Sulfat des Azoxytoluidins (aus Nitrotoluidin, $CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 4 : 2$) ist $C_{14}H_{16}N_4O$, $H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Toluylendiaminsulfat ist $C_6H_3 . CH_3 . (NH_2)_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$; Kresoldiaminsulfat enthält $1H_2O$.

Gabriel.

Ueber Azobenzolthiosulfonsäuren und Azobenzolsulfinsäuren von R. Bauer (*Ann.* **229**, 353—371). Die Arbeit ist bereits durch Limpricht in *diesen Berichten* XVIII, 1468 mitgetheilt. Gabriel.

Nitrirung von Zimmtsäurederivaten von Paul Friedländer (*Ann.* **229**, 203—210). Verfasser resumirt den Inhalt der beiden nachstehenden Abhandlungen. Gabriel.

Nitrirung von Paranitrozimmtsäure von P. Friedländer und J. Mähly (*Ann.* **229**, 210—232). Die Beschreibung der bei dieser Nitrirung entstehenden *p*-Nitrophenyl-α-nitroacrylsäure, NO_2.

$C_6H_4 . CH : CNO_2 . CO_2H$, resp. ihre Derivate und ihre Umsetzung haben Verfasser bereits früher (vergl. *diese Berichte* XVI, 848 u. 1023, ferner Friedländer, ebenda XIV, 2575; XVII, 236) mitgetheilt. Nachzutragen ist folgendes: *p*-Nitrophenyl-*β*-äthoxynitropropionsäuremethyläther, $NO_2 . C_6H_4 . CH . (OC_2H_5) . CH(NO_2) . CO_2CH_3$, krystallisirt monoklin ($a : b : c = 0.8489 : 1 : 0.5170$; $\beta = 87.25^0$; ∞P, $\bar{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$). Der entsprechende Aethyläther ist monoklin ($a : b : c = 2.7475 : 1 : ?$; ∞P, oP). Gabriel.

Nitrirung von *m*-Nitrozimmtsäure, *o*-Nitrozimmsäure, *o*-Amidozimmtsäure, Carbostyril und *p*-Amidozimmtsäure von P. Friedländer und M. Lazarus (*Ann.* 229, 233—247). *m*-Nitrozimmtsäure verhält sich analog der *p*-Verbindung (vergl. vorangehende Arbeit): löst man sie in 2 Theilen Salpetersäure (1.5) und 5 Theilen concentirter Schwefelsäure unter 0° auf, so zerfällt die zuerst entstandene *m*-Nitrophenyl-*α*-nitroacrylsäure in Kohlensäure und *ω*-3-Dinitrostyrol, $(3)NO_2 . C_6H_4 . CH : CHNO_2(1)$. Letzteres ist schwer in heissem Wasser und in Alkohol, leichter in Benzol, Aether und Chloroform löslich, bildet gelbe, bei 122° schmelzende Blättchen und giebt mit concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxyd und *m*-Nitrobenzaldoxim, $NO_2 . C_6H_4 . CH : NOH$. — *m*-Nitrozimmtsäureäther wird durch Salpeterschwefelsäure (1 Theil HNO_3, 2 Theile H_2SO_4; Temperatur unter 20°) in den *ω*-3-Dinitrozimmtsäureäther, $NO_2 . C_6H_4 . CH : CNO_2 . CO_2C_2H_5$, übergeführt, welcher asymmetrisch krystallisirt, leicht in den üblichen Lösungsmitteln, nicht in Ligroïn und Wasser löslich ist, durch mehrstündiges Kochen mit Wasser in Alkohol, Nitromethan und *m*-Nitrobenzaldehyd zerfällt und mit Alkohol zu (öligem) Dinitroäthylmilchsäureäther, $NO_2 . C_6H_4 . CH(OC_2H_5) . CH(NO_2) . CO_2C_2H_5$, zusammentritt. Löst man letzteren in Natronlauge und fügt Bromwasser hinzu, so erhält man die Verbindung $NO_2 . C_6H_4 . CH(OC_2H_5) . CBr_2NO_2$ in glänzenden, bei 98—99° schmelzenden Blättchen, welche auch aus *ω*-3-Dinitrostyrol, Alkohol, Natron und Bromwasser erhältlich ist. Auf analoge Weise liess sich der Körper $NO_2 . C_6H_4 . CH(OCH_3) . CBr_2NO_2$ (Blättchen vom Schmp. 145—146°) darstellen. Reduction des *ω*-3-Dinitrozimmtsäureäthers gab keine nennenswerthen Resultate. — *o*-Nitrozimmtsäure wird bei dem Versuch einer Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure durch die Schwefelsäure complicirt zersetzt. — *o*-Amidozimmtsäure (1 Theil) in concentrirter Schwefelsäure (5 Theilen) gelöst, wird durch eine Lösung von 3 Theilen Salpeter in 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure bei 0° in *α*- und *β*-Nitro-*o*-amidozimmtsäure verwandelt: letztere fällt, wenn man das Reactionsproduct auf Eis giesst, in bräunlichen Nädelchen vom Schmp. 254° aus, ist fast unlöslich in Wasser und giebt mit Salzsäure bei 150° *β*-Nitrocar-

bostyril (gelbe Nadeln vom Schmp. 260°); erstere (die α-Säure) fällt aus der Mutterlauge der β-Säure, wenn man mit Natronlauge bis zur schwachsaueren Reaction abstumpft, stellt hellbraunrothe, bei 240° schmelzende Nädelchen dar und ist leicht in Alkohol und Aceton, nicht in Benzol, Ligroïn und Aether, schwer in Wasser löslich; sie giebt mit Salzsäure bei 150° *o*-Nitrocarbostyril in farblosen, noch nicht bei 320° schmelzenden Nadeln. — Wird *o*-Amidozimmtsäureäther in schwefelsaurer Lösung in ein Gemisch von 3 Theilen $NaNO_3$ und 10 Theilen H_2SO_4 eingetragen (Temperatur höchstens +10°), so resultirt als alkoholunlösliches Product β-Nitrocarbostyril (s. o.) und als alkoholunlösliches der in braunrothen Nadeln krystallisirende, bei 158—160° schmelzende Aether der α-Nitroamido-*o*-zimmtsäure (s. o.). — Carbostyril giebt mit Salpeterschwefelsäure bei +15° ein γ-Nitrocarbostyril in weissen, bei 280° schmelzenden Nadeln, welche nicht in Wasser und Ligroïn, schwer in Alkohol, besser in Eisessig löslich sind und mit Zinn und Salzsäure in γ-Amidocarbostyril (schwer in Eisessig lösliche, noch nicht bei 320° schmelzende, gelbe Blättchen) übergehen. — *p*-Amidozimmtsäure liefert selbst mit einer zur Mononitrirung unzureichenden Menge Salpeterschwefelsäure zwei Nitro-*p*-amido-ω-nitrostyrole, von denen eines (Hauptproduct) aus Alkohol in feinen, rothbraunen Nädelchen anschiesst, mit Acetanhydrid in ein Acetylproduct (gelbliche Nadeln, Schmp. 250—252°) und mit concentrirter Schwefelsäure in einen Nitroamidobenzaldehyd, resp. dessen Aldoxim übergeht. Gabriel.

Benzyläther bromirter Nitrophenole und ihr Verhalten bei der Reduction von G. Roll und O. Hölz (*Journ. pr. Chem.* 32, 56—61). Die nach den Angaben von Brunck (*Zeitschr. Chem.* 1867, 202) dargestellten gebromten Nitrophenole wurden in die Benzyläther verwandelt, indem ihre Baryum- oder Kaliumsalze mit Alkohol und Benzylchlorid im offenen Gefäss oder im Rohr erhitzt wurden. Die Salze der gebromten Paranitrophenole setzen sich leichter um, als die der gebromten Orthonitrophenole. *p*-Brom-*o*-Nitrophenylbenzyläther krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln oder Prismen; Schmelzpunkt 83.5°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Eisessig, weniger leicht in Benzol, Aether, Chloroform. Dibrom-*o*-Nitrophenylbenzyläther krystallisirt aus Aether in grossen, anscheinend monoklinen, hellgelben Krystallen; Schmelzpunkt 64.5°; leicht löslich in Alkohol, löslich auch in Benzol, Chloroform, Eisessig. *o*-Brom-*p*-Nitrophenylbenzyläther krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, fast farblosen Blättern oder Tafeln, Schmelzpunkt 125.5°; Dibrom-*p*-Nitrophenylbenzyläther in zolllangen, farblosen Nadeln, Schmelzpunkt 93.5°. Es gelang nicht, trotz Anwendung der verschiedensten Reductionsmittel, die genannten Benzyl-

äther, wie die Methyl- und Aethyläther ((*Ann. Chem. Pharm.* **217**, 55) zu Amidoäthern zu reduciren, indem immer zugleich mit der Reduction Verseifung eintrat. Schotten.

p-**Brom**-*o*-**Amidophenol** von F. Schütt (*Journ. pr. Chem.* **82**, 61—64). Aus *p*-Brom-*o*-Nitrophenol wird das Brom bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure nicht eliminirt, wie es Pfaff (*diese Berichte* XVI, 613) für das Brom-*m*-Nitrophenol angiebt. *p*-Brom-*o*-Amidophenol, aus der Lösung seines salzsauren Salzes durch kohlensaures Ammon gefällt und mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln, löslich in Alkohol, Aether, Benzol schon in der Kälte, in Wasser, Schwefelkohlenstoff, Chloroform in erheblicher Menge erst in der Wärme, Schmelzpunkt 128°. Die mit Eisenchlorid tief kirschroth gefärbte wässrige Lösung setzt bei längerem Stehen einen braunen Niederschlag ab. Das Chlorhydrat bildet röthlich gefärbte, in Wasser leicht lösliche Blätter, das Bromhydrat schöne, anscheinend quadratische Tafeln von lichtrosa Farbe, die an der Luft verwittern; das Nitrat, dunkelbraune, flache, nicht verwitternde Prismen; das Sulfat fällt aus der alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von Schwefelsäure weiss, krystallinisch; aus Wasser umkrystallisirt erscheint es in grauen, glänzenden Blättchen. Die aus dem Bromamidophenol und Essigsäureanhydrid dargestellte Acetverbindung krystallisirt aus heissem Wasser in Blättchen und Nadeln. Die zuerst ausgeschiedenen Blättchen, Schmelzpunkt 177°, sind in Wasser erheblich schwerer löslich, als die Nadeln, Schmelzpunkt 179°. Beide Formen sind in Alkali löslich. Das Natronsalz krystallisirt in Blättchen, das Ammonsalz in flachen Nadeln. Schotten.

Bromamidophenole von O. Hölz (*Journ. pr. Chem.* **32**, 65—70). Die Bromamidophenole wurden sowohl aus den Bromnitrophenolen, als aus deren Benzyläthern, und zwar mit demselben Erfolg, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellt. *o*-Brom-*p*-Amidophenol krystallisirt aus Weingeist in Nadeln oder Prismen, die sich an der Luft bald bräunlich färben. In Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform leicht, in Wasser schwer löslich, schmilzt es bei 158° unter theilweiser Zersetzung. Es verbindet sich mit Alkalien und Säuren zu krystallisirten Salzen. Das Chlorhydrat bildet kleine, glänzende Blättchen, in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft rasch violett. Das Chlorostannat krystallisirt sehr leicht und zwar auch in weissen, glänzenden Blättchen; das nicht sehr leicht lösliche Sulfat in kleinen Prismen; das Nitrat in Täfelchen; die salpetersaure Mutterlauge ist tiefblau. Das Bromhydrat krystallisirt von allen Salzen am leichtesten, und zwar in glänzenden flachen Prismen. Das *o*-Bromacet-*p*-amidophenol krystallisirt aus heissem Wasser in starken Nadeln, Schmp. 157°. — Di-*o*-brom-

p-amidophenol krystallisirt aus heissem Wasser in bräunlich gefärbten Nadeln, Schmp. 180°. Chlor- und Bromhydrat bilden grosse glänzende Tafeln, das Chlorostannat schwer lösliche, farblose Prismen. Die Acetylverbindung krystallisirt aus Weingeist, scheinbar mit 1 Molekül Wasser, in Blättchen, Schmp. 173—174°. — *o*-*p*-Dibrom-*o*-amidophenol krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, Schmp. 91 bis 92°; das Chlorhydrat in Blättchen oder Täfelchen, das Chlorostannat in Nadeln, in Wasser ziemlich leicht löslich, das Bromhydrat in leicht löslichen Nadeln. Das *o*-*p*-Dibrom-acet-*o*-amidophenol fällt aus heissem Wasser beim Erkalten in gelblichen Nadeln, Schmp. 186°. Schotten.

Ueber *m*-Phenetidin von Ph. Wagner (*Journ. pr. Chem.* 32, 70—80). Das im Wesentlichen nach den Angaben von Berntlin (*diese Berichte* XI, 2100) dargestellte *m*-Nitrophenetol siedet unter normalem Druck bei 284°, unter 100 mm Druck bei 190° und erstarrt in der Vorlage zu einer hellgelben Krystallmasse. Das daraus durch Reduction mit Zinn und Salzsäure gewonnene, aus der salzsauren, von Zinn befreiten, Lösung durch Natronlauge in Freiheit gesetzte und in Benzol aufgenommene *m*-Phenetidin ist eine gelbliche klare Flüssigkeit, die unter 100 mm Druck bei 180—205° überdestillirt. Das Chlorhydrat bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, das Chlorostannat glänzende Blättchen, das Bromhydrat warzenförmige graue Krystalle, das Sulfat mit $1^1/_2$ aq. breite Nadeln, das Oxalat braune Blättchen. Acet-*m*-Phenetidin krystallisirt aus heissem Wasser in schwach röthlich gefärbten, glänzenden Blättchen, Schmp. 96.7°, sehr schwer löslich in Wasser, Dimethyl-*m*-phenetidin ist ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, bei 247° siedendes Oel, welches sich mit Jodmethyl zu dem in Prismen krystallisirenden Jodid, der Ammoniumbase verbindet. Das aus dem Jodid mittelst Chlorsilbers hergestellte Chlorid verbindet sich mit Platinchlorid zu einem pulverigen Doppelsalz. Salzsaures Nitroso-Dimethylphenetidin, nach der von Schraube für das Nitrosodimethylanilin gegebenen Vorschrift dargestellt, krystallisirt in goldgelben Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Ein rother Farbstoff wird erhalten, wenn eine Mischung von salzsaurem Phenetin und β-Naphtolsulfosäure in der Kälte mit Natriumnitrit behandelt und dann bis zur Abscheidung eines Niederschlags mit Kochsalz versetzt wird. Der Farbstoff ist in heissem Wasser löslich und fällt beim Erkalten pulverig. Schotten.

Notiz über Phenylparamid von B. Hötte (*Journ. pr. Chem.* 32, 238—239). Phenylparamid, $C_6[(CO)_2NC_6H_5]_3$, bildet sich bei 6—7stündigem Erhitzen von Mellithsäure mit 6 Molekül Anilin im Rohr auf 160° als weisse amorphe Masse. Schotten.

Ueber Pikrylsulfonsäure und pikrylsulfonsaures Natron von C. Willgerodt (*Journ. pr. Chem.* **32**, 117—120). Pikrylsulfonsaures Natron entsteht mit Leichtigkeit, wenn eine alkoholische Pikrylchloridlösung mit festem Natriumbisulfit so lange gekocht wird, bis sich eine Probe auf Zusatz von Wasser nicht mehr trübt. Aus dem alkoholischen Filtrat krystallisirt es beim Abdampfen, durch anhaftende geringe Mengen von Natriumpikrat gelb gefärbt. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und Pressen zwischen Fliesspapier erscheint es in grossen farblosen, durchsichtigen, wohl ausgebildeten, von rhombischen und rhomboïdischen Flächen begrenzten Krystallen. Dieselben enthalten 2 Moleküle Krystallwasser. Das Salz löst sich leicht und fast farblos in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol, fast nicht in Aether. Bei gewöhnlicher Temperatur verwittern die Krystalle nicht; bei 100° entweicht alles Wasser; bei 300° erleidet das Salz noch keine wesentliche Veränderung; bei starkem Erhitzen dagegen explodirt es, wenn auch lange nicht mit der Heftigkeit der Pikrate oder des thiopikrinsauren Kalis. Alkalien zerlegen das pikrylsulfonsaure Natron schon in der Kälte in pikrinsaures und schwefligsaures Alkali; rauchende Salpetersäure zersetzt es aber nicht einmal in der Wärme. Die Pikrylsulfonsäure, aus dem Natronsalz durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und in Aether aufgenommen, krystallisirt scheinbar in der Form des Natronsalzes und auch mit 2 Molekülen Wasser. Sie schmilzt bei langsamem Erhitzen gegen 100° oder sintert auch nur zusammen; wird dann wieder fest und schmilzt bei 185°. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether; schwer in Chloroform; nicht in Benzol.

Schotten.

Vorläufige Notiz über die Synthese des Tannins von Bertram Hunt (*Chem. News* **52**, 49). Bei Einwirkung von Monobromprotocatechusäure auf gallussaures Kalium in alkoholischer Lösung wurde ein Körper erhalten, welcher alle Reactionen der Gallusgerbsäure besitzt und von welchem der Verfasser glaubt, dass er mit ihr identisch ist.

Mylius.

Ueber das Reten von Eugen Bamberger und Sam. C. Hooker (*Ann.* **229**, 102—162). Einen Auszug aus der vorliegenden Arbeit haben die Verfasser bereits in *diesen Berichten* XVIII, 1024, 1030 und 1750 mitgetheilt. Zur Vervollständigung seien Aussehen und Schmelzpunkte folgender Verbindungen nachgetragen. Retenchinon, orangerothe, metallglänzende Prismen, 191—192°; Dibromretenchinon, hellorangerothe Prismen, 250—252°; Retenchinonimid, goldgelbe Prismen, 109—111°; Retenchinoxim, goldgelbe Nadeln (Blättchen) 128.5°; Retenchinoxalin, wollige, weisse Nadeln, 164°; Retenhydrochinon, weisse, atlasglänzende Tafeln; Retendiphensäure und Retenglycolsäure, an der Luft veränderlich (als Salze ana-

lysirt); Reten, silberweisse Tafeln, 98.5°; Retenketon, schwefelgelbe Prismen, 90° (rhombisch; a : b : c = 0.3646 : 1 : 0.6172 0$\bar{1}$0, $\bar{1}$10, 0$\bar{1}$1, 102); Retenfluorenalkohol, weisse Blättchen, 133—134°; Acetylretenfluorenalkohol, seideglänzende Nadeln, 70—71°; Retenfluoren, perlmutterglänzende Blättchen, 96.5—97°; Dinitroretenfluoren, strohgelbe, wollige Nadeln, ca. 245°. Gabriel.

Ueber α-γ-Dimethylchinolin und die Synthese des Chinolepidins; vorl. Mitth. von C. Beyer (*Journ. pr. Chem.* 32, 125—128). Das schon *Berichte* XVIII, Ref. 191[1]) erwähnte Dimethylchinolin, Sdp. 264°, entsteht nicht durch die Einwirkung von Aceton auf Anilin, sondern von Crotonsäureketon, $C_3H_5 . CO , CH_3$, welches sich aus Paraldehyd, Aceton und Salzsäure darstellen lässt und in jenem Falle seine Bildung dem im unreinen Aceton vorhandenen Aldehyd bildenden Methylacetat verdankte. Das homologe, bis jetzt nur aus den Chinaalkaloïden dargestellte γ-Methylchinolin oder Chinolepidin, Sdp. 255°, erhält man, wenn man Formaldehyd resp. Methylal mit Aceton mischt, mit Salzsäure sättigt und das Reactionsproduct dann mit einer Lösung von Anilin in concentrirter Salzsäure erhitzt. Versuche, andere Ketone der Acrylsäurereihe auf aromatische Amidokörper wirken zu lassen, sind in Angriff genommen. Schotten.

Ueber ein Dimethyltoluchinolin; vorl. Notiz von W. Pfitzinger (*Journ. pr. Chem.* 32, 240). Aceton, Paraldehyd und *p*-Toluidin liefern bei der Behandlung mit Salzsäure Dimethyltoluchinolin, eine Base, die bei 63° schmilzt und bei 277—278° siedet. Das Chlorhydrat krystallisirt aus heissem Wasser in langen, farblosen Nadeln, leicht löslich in Alkohol; das Platindoppelsalz mit 2 Mol. Wasser in gelben Nadeln; das Pikrat in gelben Nadeln, schwer löslich auch in heissem Alkohol, leicht in siedendem Aceton; das Dichromat fällt aus der schwefelsauren Lösung der Base nach Zusatz von Kaliumbichromat in rothgelben Nadeln aus. Schotten.

Ueber das Oxykomazin, $C_{10}H_7N_3O$, von F. Krippendorf (*Journ. pr. Chem.* 32, 153—176). Diese neue Base destillirt beim Erhitzen von trockenem, komenaminsaurem, d. i. dioxypyridincarbonsaurem Ammon (*Berichte* XVI, 1373; XVII, Ref. 106 und 169). Die Ausbeute beträgt bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck 6.25 pCt., mit Luftverdünnung und im Kohlensäurestrom 10.2 pCt. des angewendeten Salzes. Nach mehrmaligem Fällen der mit Thierkohle gereinigten salzsauren Lösung durch Ammoniak und Umkrystallisiren aus Alkohol erscheint das Oxykomazin in langen, farblosen, vierseitigen Prismen mit schiefer, rhombischer Endfläche. In Alkohol ist

[1]) Statt »chinolinartig siedende« lies daselbst »chinolinartig riechende«.

es ziemlich löslich und zwar mit weingelber Farbe und schwach blauvioletter Fluorescenz. In Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff ist es fast unlöslich. 1 L Wasser löst bei 20° nur 0.035 g der Base, heisses Wasser etwas mehr. Verdünnt saure Lösungen zeigen eine hellgrüne, stark saure, prächtig azurblaue Fluorescenz. In Ammoniak und kohlensauren Alkalien ist das Oxykomazin kaum löslich, in kaustischen besonders in der Hitze in reichlicher Menge und zwar auch mit bläulicher Fluorescenz. Aus heissen, concentrirten, alkalischen Lösungen scheidet es sich beim Erkalten zum grössten Theil unverändert aus. Das Oxykomazin ist optisch inactiv. Es schmilzt nach vorheriger Gelbfärbung bei etwa 360° und sublimirt bei höherem Erhitzen nur zum Theil unzersetzt in glänzenden Prismen. Es ist stark giftig. Das salzsaure Salz, $C_{10}H_7N_3O . 2HCl$, krystallisirt aus Wasser, in dem es sehr leicht löslich ist, in sechsseitigen, schiefen Prismen, in Alkohol schwer löslich; sublimirt zum grössten Theil unzersetzt. Das Chloroplatinat bildet in kaltem Wasser fast unlösliche Nädelchen, das Goldsalz ziemlich schwer lösliche, orangefarbene Nadeln; das Sulfat, $C_{10}H_7N_3O . H_2SO_4 + 3aq.$, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche, sechsseitige Tafeln; das Jodhydrat wasserfreie Nadeln, wenig löslich in Jodwasserstoffsäure; das Nitrat bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche Rhomboëder; das Ferrocyanid rothe, vierseitige Prismen. Mit Pikrinsäure, Zinnchlorür, Jodwismuth-Jodkalium giebt das Oxykomazin krystallisirende Verbindungen; mit Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid und Quecksilberchlorid starke Niederschläge. Oxykomazin-Silber, $C_{10}H_6N_3OAg$, fällt aus heisser, ammoniakalischer Lösung auf Zusatz von Silbernitrat in gelben, mikroskopischen Prismen. Nach dem Lösen in heisser Salpetersäure krystallisirt ein anderes Salz aus. Concentrirte Salzsäure und rauchende Jodwasserstoffsäure greifen das Oxykomazin bei 230° im Rohr nicht an; rauchende Salpetersäure, Königswasser, salpetrige Säure selbst nicht bei längerem Kochen; ebensowenig Natriumamalgam in alkalisch-wässriger oder alkoholischer Lösung, wohl aber in heisser, saurer Lösung unter Abspaltung von Ammoniak. Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure in gelinder Wärme wird das Oxykomazin nur langsam reducirt. Die Reductionsproducte sind: Ammoniak, wahrscheinlich Pyridin und Piperidin, ferner eine neue Base, aus der zinnfreien, stark eingeengten Lösung zunächst mittelst Platinchlorid ausgefällt, ein Amidooxypyridin, $C_5H_3N . OH . NH_2 + 1aq.$ Dasselbe ist in Wasser, zumal in heissem, leicht löslich mit alkalischer Reaction; es krystallisirt aus Wasser in rhombischen Pyramiden + 1aq.; aus Alkohol krystallisirt es in Nadeln; in Aether, Benzol, Chloroform ist es unlöslich. Wasserfrei schmilzt es bei 214° und sublimirt zum Theil in Nadeln; mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig. Von Eisenchlorid wird es in schwach saurer Lösung rothviolett gefärbt. Warme, verdünnte Sal-

petersäure oder salpetrige Säure zersetzt die Base unter Bildung von Oxalsäure. Das Chlorhydrat, $C_5H_6N_2O$. HCl, krystallisirt aus Wasser, in welchem es schon in der Kälte sehr leicht löslich ist, in vierseitigen Prismen, leicht löslich auch in Alkohol, etwas schwerer in Salzsäure, nicht sublimirbar. Das Platinsalz bildet wasserfreie, sechsseitige Prismen, in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser und in Alkohol ziemlich schwer löslich; das Goldsalz leicht lösliche, vierseitige Prismen; das sehr leicht lösliche Sulfat bildet Nadeln; eine Lösung dieses Salzes wird von Silbernitrat in Form leicht zersetzlicher Nadeln gefällt. Mit Jodwismuth, Phosphormolybdänsäure, Quecksilberchlorid, Nessler's Reagens, Pikrinsäure, Zinnchlorür giebt Amidooxypyridin schwer lösliche, zum Theil gut krystallisirende Verbindungen. — Da das Oxykomazin bei der Reduction Amidooxypridin und Pyridin resp. Piperidin liefert, wird ihm die Constitution $C_5H_3 . \underbrace{N . OH}\,N = NC_5H_3$ zugeschrieben und seine Entstehung so gedacht, dass aus der Komenaminsäure zunächst durch Abspaltung von Kohlensäure Pyrokomenaminsäure oder Dioxypyridin wird, von welchem sich zwei Moleküle mit Ammoniak unter Austritt von drei Molekülen Wasser vereinigen. — Von Kaliumpermanganat in neutraler Lösung wird das Oxykomazin zu Komazinsäure oxydirt, welche, nachdem unangegriffene Base durch Natriumcarbonat abgeschieden und Oxalsäure aus essigsaurer Lösung durch Calciumacetat ausgefällt ist, durch essigsaures Kupfer niedergeschlagen wird. Sie ist amorph, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem sehr leicht löslich und bildet mit Metalloxyden meist schwer lösliche, ebenfalls amorphe Salze; sie hat einige Aehnlichkeit mit Isocinchomeronsäure. Schotten.

Beiträge zur Kenntniss der stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Komensäure von E. Mennel (*Journ. pr. Chem.* 82, 176—186). Die vorliegenden Versuche beweisen, dass die aus Mekonsäure resp. Chelidonsäure entstehenden stickstoffhaltigen Derivate ebenso constituirt sind, wie v. Pechmann's Cumalinsäureabkömmlinge, und zwar sprechen sie für die von Ost (*diese Berichte* XVII, 169) verworfene, von v. Pechmann (*diese Berichte* XVIII, 317) aufgenommene Annahme, jene Körper seien als Derivate eines Pyridons, $C_5H_4O . NH$, nicht Oxypyridins, $C_5H_5O . N$, zu betrachten, die Aethylkomenaminsäure speciell als $C_5H_3O . CO_2H . NC_2H_5$, weil sich das Aethyl nicht mit Salzsäure als Chloräthyl, wohl aber durch Natriumamalgam und durch Permanganat als Aethylamin abspalten lässt. Indessen ist das entgegenstehende Argument Ost's nicht widerlegt, sodass man zur Annahme von Atomumlagerungen gelangt. Die aus der Mekonsäure durch Kochen mit Wasser oder Salzsäure unter Kohlensäureabspaltung entstehende Komensäure, $C_5H_3O_3 . CO_2H$ (*diese Berichte* XIV, 1407

und 2692) liefert, in wässriger Lösung mit 2 Molekülen Anilin am Rückflusskühler gekocht, Phenylkomenaminsäure, $C_{12}H_9NO_4$, welche aus Wasser mit 1 Molekül Wasser in Tetraëdern krystallisirt. Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich; die Lösung wird von Eisenchlorid violett gefärbt. Alkylkomenaminsäure, $C_8H_9NO_4 + 2aq.$, wird durch Erhitzen von Komensäure mit Aethylaminlösung in Röhren dargestellt und durch Ueberführen in das Bleisalz gereinigt. Sie krystallisirt in grossen, farblosen Prismen, die an der Luft allmählich verwittern; sie schmilzt bei 210° unter starker Kohlensäureentwicklung und wird dabei zu Aethylpyromekonaminsäure (siehe weiter unten!). Die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid violett gefärbt, von Silbernitrat, Chlorbaryum und Bleiacetat nicht gefällt. In ammoniakalischer Lösung reducirt sie Silberoxyd. Das Bleisalz, $C_8H_7NO_4Pb + 2aq.$, krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln. In warmem Alkohol suspendirt mit Salzsäure behandelt geht die Säure in den aus Alkohol in Nadeln krystallisirenden salzsauren Aethylester, $(C_{10}H_{13}NO_4)_2 . HCl$, über; leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Der freie Aethylester, aus alkoholischer Lösung durch Natronlauge in Freiheit gesetzt, krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln mit 1 Molekül Wasser; Schmp. 114—115°. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160° liefert die Aethylkomenaminsäure unter Abspaltung von Kohlensäure Monoacetyl-Aethylpyromekonaminsäure, $C_9H_{11}NO_3$, welche aus Benzol mit 1 Molekül Benzol in Prismen krystallisirt. Sie schmilzt im Röhrchen bei 140°, auf dem Uhrglas entweicht das Benzol schon bei ca. 80°. Kochendes Wasser verwandelt sie in Aethylpyromekonaminsäure, $C_7H_9NO_2$, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol, Schmp. 166°. Von Salzsäure wird die Aethylpyromekonaminsäure auch bei 240° nicht zersetzt, sondern nur in das salzsaure Salz verwandelt. Kaliumpermanganat und Natriumamalgam zersetzen sie unter Abscheidung von Aethylamin.

Schotten.

Ueber die Verbindung der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radicalen der aromatischen Reihe von A. Michaelis (*Ann.* 229, 295—340). 6. Abtheilung. Ueber Triphenylphosphin und einige Derivate desselben von A. Michaelis und H. v. Soden (pag. 295—334). 200 g Chlorbenzol und 90 g Phosphorchlorür werden mit dem 4fachen Volumen Aether verdünnt, mit 50 g Natrium 24 Stunden erwärmt, dann mit 100 g Natrium nochmals 24 Stunden erwärmt. Man erhält Triphenylphosphin (Schmp. 79°; ca. 30 pCt. der theoretischen Ausbeute), welches monosymmetrische Krystalle bildet ($a:b:c = 0.7955:1:?$; $\beta = 86°54'$; (110), (001), (010), sich sehr leicht in Aether, schwerer in Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig löst, die Dichte 1.194 zeigt und über 360°

unzersetzt siedet (Dampfdichte). Triphenylphosphin giebt 1) mit Jodwasserstoffsäure (s. G. 1.56): Triphenylphosphoniumjodid, $(C_6H_5)_3PHJ$, welches in Eisessig, Alkohol und Aether lösliche, bei 215° schmelzende Säulchen bildet und durch Wasser in seine Componenten zerfällt; 2) mit Quecksilberchlorid (in Aether oder Alkohol) Triphenylphosphinquecksilberchlorid, $(C_6H_5)_3P, HgCl_2$, in breiten Nadeln, schmilzt über 300°, löst sich besser in heissem Eisessig als in Alkohol; 3) mit Platinchlorid: Triphenylphosphoniumplatinchlorid, $[(C_6H_5)_3PHCl]_2PtCl_4$, ein amorpher, gelber Niederschlag; 4) mit Wasser und $^4/_5$ Theilen Brom erwärmt und mit Natronlauge bis zur Entfärbung des dunklen Oeles gekocht: Triphenylphosphinhydroxyd, $(C_6H_5)_3P(OH)_2$, welches etwas in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, leicht in Benzol, schwerer in Aether und Petroläther löslich ist und bei 100° oder über Schwefelsäure in das Oxyd (Schmp. 153.5°; Sdp. über 360°) übergeht; 5) mit Salpetersäure (siehe *diese Berichte* XVII, 921); 6) mit Schwefel (in Schwefelkohlenstoff): Triphenylphosphinsulfid, $(C_6H_5)_3PS$, in seideglänzenden, bei 157.5° schmelzenden, über 360° siedenden Nadeln, welche nicht in Wasser und Aether, leicht in den sonst üblichen Mitteln löslich sind; 7) mit Selen erhitzt: Triphenylphosphinselenid, vom Schmelzpunkt 183—184°, ist der vorigen Verbindung ähnlich; 8) mit Alkyljodiden folgende gut krystallisirten Phosphoniumsalze, die sich sämmtlich leicht in Alkohol, schwieriger in Wasser, nahezu gar nicht in Aether lösen und bitter schmecken: $(C_6H_5)_3P.CH_3J$, Schmp. 182—3°; $(C_6H_5)_3P.CH_3Cl + H_2O$, Schmp. 212—213° [daraus Platinsalz]; $(C_6H_5)_3P.C_2H_5J$, Schmp. 164—165°; $(C_6H_5)_3P.(CH_2.CH_2.CH_3)J$, Schmp. 201.5° [monosymmetrisch $a:b:c = 1.87973:1:1.07168$; $\beta = 69°43.5'$; 110, 100 111, $\bar{1}01$, 101, 021]; $(C_6H_5)_3P.CH(CH_3)_2.J + 2H_2O$, Schmp. 191° [rhombisch?]; $C_6H_5)_3P.C_4H_9J$ (Isobutyl), Schmp. 176—177°; $(C_6H_5)_3P.C_5H_{11}J$ (Isoamyl), Schmp. 174°. Die vorgenannten Phosphoniumsalze zerfallen mit feuchtem Silberoxyd (auch durch kochende, concentrirte Natronlauge) in Benzol und Diphenylalkylphosphinoxyd nach den Gleichungen:

$$\text{I. } 2(C_6H_5)_3P.RJ + Ag_2O + H_2O = 2AgJ + 2(C_6H_5)_3.PR.OH.$$

$$\text{II. } (C_6H_5)_3PR.OH = (C_6H_5)_2RPO + C_6H_6.$$

Die Phase II vollzieht sich schon in der Kälte, leichter in der Wärme; die Oxyde krystallisiren, sind leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol, weniger in Aether, nicht in Petroläther löslich und destilliren unzersetzt über 360°; es wurden dargestellt: $(C_6H_5)_2CH_3PO$, Schmp. 110—111°; $(C_6H_5)_2C_2H_5PO$, Schmp. 121°; $(C_6H_5)_2C_5H_{11}PO$, Schmp. 96—97°. Triphenylbenzylphosphoniumchlorid, $(C_6H_5)_3PC_6H_5CH_2Cl + H_2O$ [Schmp. 287—288°], giebt mit kochen-

der Natronlauge Toluol und $(C_6H_5)_3PO$, und wird durch Bromkalium, Jodkalium, Salpetersäure (Nitrate), Pikrinsäure, Kaliumbichromat, Rhodankalium. Bezüglich in Triphenylphosphoniumbromid (Schmp. 274—275°), -jodid (Schmp. 253°), -nitrat (Schmp. 203°), -pikrat (Schmp. 148°), -bichromat, -sulfocyanat (Schmp. 189°), welche sämmtlich krystallisiren, übergeführt. — Wenn man Trinitrotriphenylphosphinoxyd mit Zinn und Salzsäure reducirt, die Lösung entzinnt, mit Natronlauge fällt und die Fällung aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man Triamidotriphenylphosphinoxyd + 1 Molekül C_2H_6O in farblosen Prismen (vgl. *diese Berichte* XVII, 923); die Base löst sich alkoholfrei in 140.21, alkoholhaltig in 122.6 Theilen Alkohol von 0.824 specifischem Gewicht bei 15°, giebt ein Tribenzoylderivat vom Schmelzpunkt 166—168° (nicht 180° l. c.), liefert mit Jodmethyl eine vierfach methylirte (Schmp. 182—186°), mit Jodmethyl und Methylalkohol eine sechsfach methylirte Base (Schmp. 149—152°, zuweilen mit Alkohol krystallisirend) und mit Bromwasser ein sechsfach bromirtes Product, welches aus Alkohol in dünnen, bei etwa 205—206° schmelzenden Blättchen anschiesst, und leicht in Aceton, wenig in Aether und Benzol löslich ist.

7. Abhandlung. Ueber die Anilide der Orthophosphorsäure, von denselben (pag. 334—340). Verfasser haben das mit dem vorangehend erwähnten Triamidotriphenylphosphinoxyd isomere Schiff'sche Orthophosphorsäureanilid, $PO(NHC_6H_5)_3$, (*Ann.* 101, 302) aus 55 Theilen Anilin und 16 Theilen Phosphoroxychlorid dargestellt und genauer untersucht; es schiesst aus Alkohol in Nadeln an, welche bei 208° schmelzen (rhombisches System; a : b : c = 0.5575 : 1 : 0.2578; 010, 110, 211, 025). Es löst sich wenig in Aether, Chloroform und kaltem, leichter in heissem Alkohol und sehr leicht in Aceton und Eisessig; mit Brom unter Wasser gekocht verwandelt es sich in Orthophosphorsäurehexabromanilid, seidenglänzende, bei 252—253° schmelzende Nadeln, welche schwer resp. gar nicht von den üblichen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Um Dianilidoorthophosphorsäure, $P.O(NHC_6H_5)_2OH$, zu erhalten, fügt man 2 Theile Anilin allmählich zu 1 Theil Phosphoroxychlorid, erhitzt zuletzt über der freien Flamme, bis sich die beinahe feste Masse wieder verflüssigt hat ($POCl_3 + 4\,C_6H_7N = PO(NHC_6H_5)_2Cl + 2\,C_6H_7N.HCl$), wäscht das Product mit Wasser, kocht es dann mit Natronlauge aus, fällt die Lösung mit Salzsäure und trocknet die ausgeschiedene weissliche, pulverige Säure in vacuo. Mit Wasser erwärmt, spaltet sie sich in Anilin und Phosphorsäure, ist dagegen beständig in alkalischer Lösung, schmilzt unter Bräunung bei 196—197°, löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Chloroform und Aether, nicht in Benzol, und bildet ein krystallisirtes Silbersalz.

Gabriel.

Ueber sogenanntes Isophloridzin von Hugo Schiff (*Ann.* **229**, 371—376). Nach Rochleder (*Zeitschr. f. Chem.* 1868, 711) ist: 1) Isophloridzin weit leichter spaltbar als Phloridzin; 2) Isophloretin weit löslicher in Aether als Phloretin und 3) giebt Isophloretinsäure mit Eisenchlorid keine Grünfärbung (Unterschied von der Phloretinsäure). Verfasser bemerkt ad 1), dass nach seiner Methode (*Ann.* **172**, 356) Phloridzin schnell in Phloretin gespalten wird; ad 2), dass eine bei nicht zu tief greifender Einwirkung von Kali entstehende Phloretinsäure sich mit Eisenchlorid höchstens schwach violett (nicht grün; vergl. Trinius, *diese Berichte* XVIII, Ref. 230) färbt; ad 3), dass Phloretin in wasser- und alkoholfreiem Aether allerdings nur sehr wenig löslich ist (4.2—3.4 pro Mille in 15—17°), dass ein Wassergehalt (1 pCt.) des Aethers die Löslichkeit auf das 12—13fache erhöht, obgleich Wasser selber sogar nur zu 0.12 resp. 0.125 pro Mille löst. Zusatz von Alkohol (1 pCt.) zum Aether erhöhte die Löslichkeit nur auf 20.3 bis 25.4 pro Mille. Hiernach sind die von Rochleder für Isophloridzin und seine Derivate angegebenen Unterschiede nicht charakteristisch.

Gabriel.

Ueber Pyridintricarbonsäure von C. Böttinger (*Ann.* **229**, 248). Verfasser bringt die von Voigt (*diese Berichte* XVIII, Ref. 279) vermissten Analysen einiger Säuren bei.

Gabriel.

Notiz über die Einwirkung von Kalk auf Chinin von A. R. Haslam (*Chem. News* **52**, 97). Es werden Versuche beschrieben, aus denen der Verfasser in dem Sinne von Masse den Schluss zieht, dass Kalk schon unter 100° auf Chinin zersetzend einwirkt (vergl. Passmore, *diese Berichte* XVIII, 384).

Mylius.

Ueber Alkoholderivate des Pilocarpins von Chastaing (*Compt. rend.* **101**, 507—508). Pilocarpinjodäthylat, $C_{11}H_{16}N_2O_2 . C_2H_5J$, entsteht durch Kochen einer Mischung von Pilocarpin und Jodäthyl, schmilzt gegen 30° und löst sich leicht in Wasser und Alkohol, leicht in Chloroform. Das entsprechende Bromäthylat ist hygroskopisch, wie die vorige Verbindung, krystallisirt schwieriger und schmilzt bei 60°. Aus dem Jodäthylat und alkoholischer Jodlösung oder aus Jodäthyl und Jodpilocarpin entsteht Jodpilocarpinjodäthylat in farblosen, am Licht sich bräunenden Krystallen.

Gabriel.

Vergleich der Qualität von Belladonnablättern von V. Coblentz (*Pharm. Journ.* III, 89—91). In deutschen wie englischen getrockneten Belladonnablättern schwankt der Gehalt an Alkaloïd zwischen 0.01 und 0.04 g für 100 g Blätter; bei der Darstellung wurde die Fällbarkeit des Atropins und Hyoscyamins durch Jod-jodkaliumlösung benutzt

(nach dem Vorgange von Dunstan und Ransom). Die unlöslichen dunkelgrünen Perjodide wurden mit Natriumthiosulfat zersetzt, worauf die Alkaloide durch Chloroform extrahirt werden konnten. Myllus.

Arbutin, das bittere Princip der Preisselbeere von Edo Classen (*Pharm. Journ.* III, 92). Der vom Verfasser vor einigen Jahren unter dem Namen Vacciniin beschriebene Bitterstoff der Preisselbeere (Vaccinium Vitis-Idaea) ist mit Arbutin identisch. Myllus.

Adonis vernalis und Adonidin von Jehan Mordagne (*Pharm. Journ.* III, 145—146). Das in den Rhizomen und Wurzeln von Adonis vernalis durch Cervello entdeckte Adonidin, welches als Glucosid bezeichnet wird, besitzt folgende Eigenschaften: Es ist eine undeutlich krystallinische, hygroskopische Masse, welche, über Schwefelsäure getrocknet und zerrieben, ein canariengelbes Pulver darstellt, zwischen 80 und 85° 3 pCt. Wasser verliert, bei 90° braun und bei 100° fast schwarz wird. Es ist neutral, stickstofffrei, löst sich leicht in Wasser, wässrigen und alkoholischen Flüssigkeiten, ist unlöslich in Aether, Chloroform, Terpentinöl, Benzol. Seine Lösungen besitzen einen stark bitteren Geschmack. Aus der wässrigen Lösung wird es durch Tannin gefällt (eine Eigenschaft, die für die Darstellung des Körpers benutzt wird). Bei der Analyse der wasserfreien Substanz wurde gefunden: Kohlenstoff 42.6 pCt., Wasserstoff 7.5 pCt., Sauerstoff 49.8 pCt.; die Substanz reducirt Fehling'sche Lösung. 10 kg der getrockneten Pflanze lieferten 2 g Adonidin. Myllus.

Nichtgiftige Indische Aconitknollen: Wakhma von Y. Shimoyama (*Pharm. Journ.* III, 86). Der Verfasser hat aus den »Wakhma« genannten Knollen einer Indischen Aconitumart ein nicht giftiges Alkaloïd isolirt, welches mit dem Atusin aus Aconitum heterophyllum identisch ist. Myllus.

Madar von J. H. Warden und L. A. Waddel (*Pharm. Journ.* III, 165—170). Die Bezeichnung Madar führten zwei indische Pflanzen aus der Familie der Asclepiadeen, Calotropis gigantea und Calotropis procera oder Hamiltonii, deren Wurzelrinde in Indien seit langer Zeit als Heilmittel, namentlich gegen Syphilis, gebraucht wird. Frisch besitzen alle Theile der Pflanzen einen scharfen kautschukhaltigen Milchsaft, welcher leicht bei der Verwundung ausfliesst. Die Verfasser fanden in der getrockneten Wurzelrinde: 1) Madar-Alban 6.4 pCt., 2) Madar-Fluavil 2.47 pCt., 3) ein schwarzes, saures Harz 0.99 pCt., 4) Kautschuk 0.85 pCt., 5) gelbes bitteres Harz (das active Princip?) 0.93 pCt. Die unter 1 und 2 angeführten Präparate sind analysirt worden. Madar-Alban bildet farblose, zu blumenkohlartigen Aggregaten vereinigte Krystalle vom Schmelzpunkt 139°, un-

löslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, sehr schwer löslich in Alkohol; mit concentrirter Schwefelsäure unter Auftreten des Geruchs nach Valeriansäure zersetzbar, beim starken Erhitzen für sich den Geruch nach brennendem Kautschuk entwickelnd. Die Zusammensetzung entspricht dem Ausdruck $C_{17}H_{28}O$. Die Substanz hat Aehnlichkeit mit List's Asclepion, $C_{20}H_{34}O_3$, welches bei 104° schmilzt und mit Payen's Alban, für welches Oudemans den Schmelzpunkt 140° und die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ angegeben hat. Die Differenz in der Zusammensetzung veranlasst die Verfasser, ihre Substanz nicht völlig mit dem Alban zu identificiren. Der als Madar-Fluavil bezeichnete Körper ist ein gelbes Harz, welches bei 43° schmilzt, unlöslich in Säuren und Alkalien. Seine Zusammensetzung entspricht dem Ausdruck $C_{18}H_{32}O_3$. Das von Payen aus dem Kautschuk isolirte Fluaril hat ähnliche Eigenschaften, besitzt aber nach Oudemans die Zusammensetzung $C_{20}H_{32}O$; die Abhandlung enthält viel botanische und pharmacologische Notizen. Mylius.

Salzsaures Cocaïn von Squibb (*Pharm. Journ.* III, 67). Die Mittheilung handelt von der Darstellung des Cocaïns aus Cocablättern. Mylius.

Beiträge zur Chemie des Chlorophylls, Theil I, von Edward Schunk (*Proc. Royal soc.* 38, 336—340). Wenn man einen Strom von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Chlorophyllösung leitet, so erhält man einen grünschwarzen Niederschlag, welcher die beiden von Fremy beobachteten Farbstoffe Phyllocyanin und Phylloxanthin enthält. Die Trennung beider wird bewirkt, indem man den Niederschlag in Aether löst und die ätherische Lösung mit concentrirter Salzsäure schüttelt; die letzte nimmt das Phyllocyanin auf, während das Phylloxanthin im Aether gelöst bleibt. In der Abhandlung wird ausschliesslich das Phyllocyanin beschrieben. Es stellt eine indigblaue Masse dar, welche aus mikroskopischen, in sehr dünner Schicht olivenfarben durchschimmernden Krystallen besteht. Es zersetzt sich beim Erhitzen zwischen 160 und 180° ohne zu schmelzen, verkohlt bei höherer Temperatur und verbrennt ohne Rückstand. Es enthält Stickstoff, aber keinen Schwefel. Das Phyllocyanin ist unlöslich in Wasser, Petroleumäther und Ligroïn; löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Benzol, Anilin, Schwefelkohlenstoff; das beste Lösungsmittel ist Chloroform; die Lösungen sind intensiv blau gefärbt und zeigen das Spectrum der sogenannten Chlorophyllsäure in Gestalt von 5 Streifen, von denen 3 sehr stark hervortreten. Durch Oxydationsmittel wie Chromsäure oder Salpetersäure wird das Phyllocyanin leicht zerstört; gegen den Einfluss des Lichtes und der Luft ist es beständiger wie das Chlorophyll; eine Chloroformlösung des Farbstoffs

wird erst nach Wochen missfarben und enthält dann amorphe Producte. Brom (oder Chlor) in geringer Menge färbt die blaue Chloroformlösung grasgrün; die Färbung gleicht der einer Chlorophylllösung; ein weiterer Zusatz von Brom oder Chlor färbt die Lösung röthlich; die Producte der Zersetzung sind amorph. Das Phyllocyanin löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure zu dunkelblauen Flüssigkeiten, deren Spectrum verschieden ist von dem des Phyllocyanins; dasselbe ist ohne Zweifel im Zustand von Salzen darin vorhanden. Aus den sauren Lösungen wird das Phyllocyanin durch Zusatz von Wasser gefällt. Es löst sich ferner in verdünnten Alkalilaugen und liefert in diesen Lösungen mit Metallsalzen grüngefärbte Niederschläge, die als Phyllocyanate bezeichnet werden. Durch heisse alkoholische Kalilauge wird das Phyllocyanin in einen Körper übergeführt, dessen rosettenartig gestellte Krystalle im durchfallenden Licht grün, im auffallenden purpurn erscheinen; seine purpurrothen Lösungen sind ausgezeichnet durch ein breites, dunkles Band im grünen Theil des Spectrums. Vielleicht ist er identisch mit einem Zersetzungsproduct des Chlorophyllans von Hoppe-Seyler. Anilin führt das Phyllocyanin bei der Digestion im geschlossenen Rohr bei 130° in zwei neue Körper über, von denen der eine in farblosen Nadeln krystallisirt, während der andere rothgefärbte Lösungen liefert und ein charakteristisches Spectrum besitzt.

Das Phyllocyanin ist eine schwache Base, welche sich nicht mit organischen Säuren verbindet. Seine Lösung in heisser Essigsäure färbt sich auf Zusatz von Kupferoxyd tief grün, und nach dem Erkalten setzen sich Krystalle von derselben Färbung ab, welche Phyllocyanin, Essigsäure und Kupfer enthalten. Ganz analoge, grün gefärbte Verbindungen wurden beobachtet, als an Stelle von Kupfer: Zink, Eisen, Mangan und Silber, und an Stelle von Essigsäure: Fettsäuren, Citronensäure und Aepfelsäure in Anwendung kamen. Die Doppelverbindungen sind mehr oder weniger leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser mit Ausnahme der Manganverbindung; das Metall wird in ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht angezeigt; Schunk ist daher der Ansicht, dass es in den Verbindungen eine ähnliche Rolle spielt wie das Eisen im Hämatin. — Diese Thatsachen liefern dem Verfasser eine eigene Interpretation für die Beobachtungen Tschirsch's, nach welchen bei der Behandlung von Chlorophyllanlösungen mit Zinkstaub Chlorophyll entsteht. Der Verfasser glaubt, dass die von Tschirsch wahrgenommene Grünfärbung der Lösung auf eine erzeugte Zinkdoppelverbindung des Phyllocyanins zurückzuführen sei und dass er sie auch bei Anwendung von Zinkoxyd beobachtet haben würde. Chlorophyllan sei wahrscheinlich eine unreine Substanz, welche irgend eine Fettsäure zugleich mit Phyllocyanin enthalte, womit die Bedingung

zur Bildung der Zinkverbindung gegeben sei. Das Spectrum der Zinkdoppelverbindung des Phyllocyanins unterscheidet sich von dem des Chlorophylls. Mylius.

Einige Untersuchungen über die aus Torf gewonnenen Humuskörper von L. Sostegni (*Landwirtsch. Vers.-Stat.* 32, 9—14). Die Versuche wurden mit Torf, welcher aus der Ebene von Corlatone und S. Giorgio entnommen war, ausgeführt und ergaben das Resultat, dass man durch Behandeln mit Alkohol aus der Huminsäure zwei Körper von verschiedener chemischer Zusammensetzung erhält; der in Alkohol lösliche Theil ist weniger glänzend, ist getrocknet weniger hart und ein wenig hygroskopisch. Es scheint, dass der Unterschied zwischen der Ulminsäure und der Huminsäure Mulder's, sowie der Unterschied der Humuskörper, welche Detmer aus Torf von verschiedener Tiefe darstellte, diesen vom Verfasser erhaltenen Verbindungen zuzuschreiben sei. Die in Alkohol lösliche Substanz enthielt im Mittel 62.94 pCt. Kohlenstoff und 5.07 pCt. Wasserstoff, die darin unlösliche Substanz 57.65 pCt. Kohlenstoff und 4.89 pCt. Wasserstoff; der Stickstoffgehalt schwankte sowohl bei dem in Alkohol löslichen, als unlöslichen Theil zwischen 2.08—2.20 pCt. Bei der Einwirkung von Chlor auf die durch Alkohol isolirten Körper scheint der aufgenommene Chlorgehalt mit dem Kohlenstoffgehalt zu steigen. Die in Alkohol lösliche Huminsäure nahm dabei 32.17—32.3 pCt., die in Alkohol unlösliche 30.9—31.3 pCt. Chlor auf. — Aehnliche Verbindungen, welche aus den künstlich aus dem Zucker erhaltenen Huminkörpern gewonnen wurden, ergaben nie mehr als 25 pCt., können daher nicht identisch mit den obigen Körpern sein. Proskauer.

Physiologische Chemie.

Ein Beitrag zur vergleichenden Untersuchung über Vorkommen und Verbreitung des Amygdalins und Laurocerasins in den Drupaceen und Pomaceen und über Spaltung und Umwandlung dieser Glycoside im Pflanzenorganismus von Eduard Lehmann (*Pharm. Zeitschr. f. Russland* 24, 353—359, 369—377, 385—393, 401—406). Verfasser fasst die Resultate seiner Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammen:

1) Ebenso wie in den Embryozellen der süssen Mandeln fehlt auch das Amygdalin und Laurocerasin, überhaupt jeder Blausäure lie-

fernde Bestandteil in nachweisbaren Mengen in dem Samenembryo aller cultivirten Birnbaumgattungen.

2) In den Samenzellen der meisten anderen Drupaceen und Pomaceen findet sich entweder nur Amygdalin oder ein Gemisch von ersterem und Laurocerasin. In fast allen Fällen, mit Ausnahme der Samen von Mespelus japonica, ist in den völlig reifen Samen nur Amygdalin, in den unreifen Amygdalin neben Laurocerasin in variirenden Mengen, je nach dem Stadium der Reife, enthalten; je näher der Reife, desto mehr Amygdalin und umgekehrt.

3) Die wahrscheinlich durch Vorhandensein gewisser Organe bedingte Fähigkeit der Embryozellen der Drupaceen und Pomaceen, fettes Oel und krystallinischen Zucker zu bilden, ist eine conditio sine qua non für die Möglichkeit einer Bildung und Ablagerung von krystallinischem Amygdalin in denselben. Fettes Oel und Saccharose sind also stete Begleiter des krystallinischen Amygdalins und nehmen in gleichem Verhältnisse mit dem Amygdalin in den Samenzellen ab und zu.

4) Das Laurocerasin ist eine ganz bestimmt ausgesprochene Verbindung von 1 Aeq. Amygdalin und 1 Aeq. Amygdalinsäure; es ist ein Krystalloïd und nur seiner enormen Hygroscopicität wegen sehr schwierig in der ihm eigenthümlichen Krystallform zu erhalten.

5) Das Laurocerasin wird aller Wahrscheinlichkeit nach nicht als solches in den chlorophyllhaltigen Pflanzenzellen gebildet, sondern gehört als integrirender Bestandtheil einem höher zusammengesetzten organischen Complexe an und wird nur bei der Zerlegung des letzteren durch erhöhte Temperaturen und diverse Lösungsmittel und Fällungsagentien als solches abgeschieden.

6) Aus diesem complicirten, laurocerasinhaltigen, organischen Stoffe scheidet sich beim Process des Reifens der Embryozellen das Amygdalin nebst fettem Oele und Saccharin ab.

7) Bodenbestandteile, Witterungs- und Klimaverhältnisse haben keinen Einfluss auf das Vorkommen oder Fehlen des Amygdalins in den Samen und des Laurocerasins in den grüngefärbten Theilen der Pflanzen aus der Familie der Drupaceen und Pomaceen; sie beeinflussen jedoch den quantitativen Gehalt der Pflanzen an diesen beiden Glycosiden. Nur die Gattung ist daher bestimmend für die An- oder Abwesenheit dieser Glycoside.

8) Während des Keimprocesses im Embryo wird das Amygdalin, wenn solches in ihnen vorhanden, durch die in die Zellen eindringenden, in Wasser gelösten Fermente (Emulsion) gespalten, die Glycose zum Bau neuer Zellen verwandt, die freiwerdende Blausäure und der Benzaldehyd aber zum Theil als Schutzmittel gegen äussere schädliche Organismen. Ebenso dienen dieselben Stoffe, bei der Zerlegung des

Laurocerasins durch Fermente während der Entwicklung der Blatt- und Blüthenknospen entstanden, zu gleichen Zwecken.

9) Das Phlorhizin tritt in der Wurzel- und Stammrinde einiger Pomaceen und auch Drupaceen nur dann in grösseren Mengen auf, wenn in denselben Theilen und den Blättern derselben Pflanzen gar kein oder sehr minime Mengen von Laurocerasin nachzuweisen sind und umgekehrt. Es mag in gewissem Sinne das eine das andere vertreten.

10) Die Samen gewisser Pomaceen enthalten oft bedeutende Mengen Amygdalin, Saccharose und fettes Oel, während in ihren Rinden und Blättern kein Laurocerasin gebender Stoff aufgefunden, dagegen verhältnissmässig viel Phlorhizin in der Wurzel- und Stammrinde enthalten ist. Proskauer.

Ueber eine neue Methode, das Gehirn chemisch zu erforschen und deren bisherige Ergebnisse von F. Baumstark (*Deutsche med. Wochenschr.* 1883, No. 18[1]), *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 145—210). Verfasser versuchte nach dem Vorgang von Liebreich und Gamgee und Blankenhorn (*diese Berichte* XII, 1229) höhere Temperaturen und starke Reagentien zu vermeiden, um keine Zersetzung der Hirnbestandtheile herbeizuführen. Das Gehirn (vom Pferd) wird zunächst in einer Aether erfüllten Atmosphäre aufgehängt, bis das Blut ausgeflossen ist, dann, in grössere Stücke zertheilt, in öfter erneuerten Aether gelegt, bis (nach 1—3 Monat) die wässerige Flüssigkeit aus demselben fast vollständig entfernt ist. Letztere, welche sich am Boden des Gefässes ansammelt[2]), enthält Albumin neben löslichen anorganischen Salzen und den Bestandtheilen des Fleischextractes (ausser Kreatin), darin viel Xanthinverbindungen und Milchsäure.

Das Aetherextract, welches ebenso wie die wässerige Flüssigkeit neutral reagirt, scheidet bei der Concentration weisse Flocken ab, aus unreinem Protagon bestehend (siehe unten); wird die davon getrennte Lösung in 95proc. Alkohol gegossen, so erfolgt krystallinische Ausscheidung von Cholesterin; dieselbe ist fast quantitativ, wenn der Aether an mässig warmem Ort verdunstet wird. Das aus Alkohol umkrystallisirte Cholesterin schmolz bei 145°, der nach E. Schulze

---

[1]) Nach einem am 2. December 1882 im Greifswalder medicinischen Verein gehaltenen Vortrag.

[2]) Die Details dieses und verwandter Diffusionsvorgänge wurden an einem besonderen Apparat in Versuchen studirt, welche Aehnlichkeit mit denen Struve's (*diese Berichte* XVI, 1505) haben. Wasser und Chlornatriumlösung diffundirten durch thierische Blase oder Pergamentpapier gegen reinen Aether, besser gegen Alkohol haltigen, nicht gegen Benzol oder Petroleumäther, wenn dieselben nicht mit Alkohol versetzt waren. Ein Gegenstrom schien nicht stattzufinden.

(*diese Berichte* V, 1075) dargestellte Benzoësäureäther zeigte nur eine Krystallform. Wird auf obige oder eine andere vom Verfasser beschriebene Weise das freie Cholesterin abgeschieden, so erhält man eine ölige Mutterlauge, welche nach dem Verseifen mit weingeistigem Kali aufs neue grosse Mengen von Cholesterin liefert; es ist also wie im Wollfett (E. Schulze) auch im Gehirn neben freiem Cholesterin eine Verbindung desselben (mit Oelsäure?) zugegen; ausserdem enthält das Aetherextract erhebliche Mengen unbekannter Substanzen.

Das mit Aether möglichst vollständig erschöpfte Gehirn wird zunächst in der Kälte mit Alkohol von 80 pCt., dann mit solchem von 95, endlich mit absolutem Alkohol extrahirt, dann bei ca. 45° mit Alkohol von 85 pCt. Der warme Alkohol scheidet beim Abkühlen reichlich eine weisse Krystallmasse ab, bestehend aus Liebreich's Protagon, über dessen Existenz, Eigenschaften und Zusammensetzung Verfasser mit Gamgee und Blankenhorn (l. c.) übereinstimmt. Er fand darin:

Kohlenstoff	66.54	66.29	66.74	66.56	pCt.
Wasserstoff	10.99	11.03	10.93	11.16	»
Stickstoff	2.98	—	—	2.42	»
Phosphor	1.0534	—	1.0823	1.0626	»

Wird Protagon mit concentrirtem Barytwasser erwärmt resp. gekocht, so findet ein allmählicher Uebergang zu einem durch Barytwasser nicht mehr veränderlichen »Cerebrin« statt, der verbunden ist mit einem Sinken des Schmelzpunktes (200—194—177°) und einer Zunahme der Widerstandsfähigkeit gegen Reagentien. Das Cerebrin ist nicht hygroscopisch; es ist in freiem Zustand im Gehirn nicht nachzuweisen.

Nach dieser Behandlung bleibt eine Masse zurück, aus welcher die Blutgefässe mechanisch entfernt werden können. Kochender Alkohol nimmt daraus aschefreie, neutrale Materie, kochendes Wasser aschefreie, sauer reagirende Substanz auf. Aus dem unlöslichen Rest werden durch Pepsin-Salzsäure neben anorganischen Salzen Albuminstoffe (Caseïn-ähnlich) und Bindesubstanz ausgezogen; es bleibt Nucleïn und Neurokeratin, ersteres in 2procentiger Natronlauge löslich, letzteres nicht.

Verfasser führte quantitative Bestimmungen an Gehirnportionen aus, welche einerseits vorwiegend aus weisser Substanz (A), andererseits vorwiegend aus grauer Substanz (B) bestanden. Die erstere war wasserärmer (69.5354 pCt. gegen 76.9974 pCt.), wenn sie auch bei obiger Aetherbehandlung mehr Wasser zurückhielt als die zweite. Die ausgetretene wässerige Flüssigkeit beider Portionen war sehr gleichmässig zusammengesetzt: fester Rückstand 3.528 resp. 3.639 pCt., darin Albumin, spontan coagulirend 14.48 resp.

15.39 pCt., durch Hitze coagulirend 12.87 resp. 13.12 pCt., sonstige organische Substanz 55.19 resp. 55.25 pCt. des Diffusionswassers. Das unlösliche Eiweiss und Bindegewebe (5.0018 resp. 6.0788 pCt. des feuchten Gehirns) schien vorwiegend der grauen, das freie Cholesterin (1.8192 resp. 0.6300 pCt.) und das Neurokeratin (1.8934 resp. 1.0425 pCt.) vorzüglich der weissen Substanz anzugehören, welcher nach Verfasser wahrscheinlich das Protagon ausschliesslich zukommt; die übrigen Substanzen zeigten weniger auffallende Differenzen; so fand sich gebundenes Cholesterin 2.6958 resp. 1.7505 pCt., Nucleïn 0.2936 resp. 0.1988 pCt. Auf 100 Theile feuchtes Gehirn kamen an festen Substanzen:

	A.	B.	
Im Diffusionswasser	1.5980	2.1298	pCt.
» Aetherextract	15.9911	9.7411	»
» Alkoholextract kalt[1]) . . .	1.5762	1.3290	»
» » bei 45° (Protagon)	2.5109	1.1801	»
» » kochend . . .	0.9937	0.6869	»
» Wasserextract kochend . . .	0.5479	0.6567	»
Unlöslicher Rest	7.2468	7.3790	»
Summe der festen Substanzen	30.4646	23.0026	pCt.
Darin Asche	0.5230	0.5624	»
» Phosphor . . .	0.3986	0.2945	»

Im trockenen Rückstande des Gehirns fanden sich demnach im Mittel 1.2979 pCt. Phosphor, davon kamen 77 pCt. auf das Aetherextract, 15—16 pCt. auf die Asche, 5—6 pCt. auf das Protagon, 1.5—2 pCt. auf das Nucleïn. Herter.

Ueber das Nucleïn der Weinkerne. Reifestudien an Weinkernen von Carl Amthor (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 138—144). Verfasser stellte in bekannter Weise Nucleïn aus Weinkernen dar. Die zerkleinerten Kerne wurden mit Natriumhydrat (1 g auf 1 L Wasser) extrahirt, die erhaltene Lösung schnell in verdünnte Salzsäure filtrirt, das erhaltene Präcipitat mit schwach salzsaurem Wasser gewaschen, mit Alkohol ausgekocht, schliesslich mit heissem Aether gewaschen und bei 105° getrocknet. Das ziemlich dunkle Pulver enthielt Phosphor 0.89 pCt., Schwefel 0.36 pCt. Die Natronlauge bewirkt bald Zersetzung unter Abspaltung von Phosphorsäure. Durch Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr wurden über 89 pCt. des Phosphorgehalts abgespalten. Die erhaltene Lösung gab mit Ammoniak eine prachtvoll rothe bis rothviolette Färbung (die

[1]) Abzüglich der Aether löslichen Bestandtheile, welche zum Aetherextract gerechnet wurden.

entsprechende Lösung aus Hefe Nucleïn gab diese Färbung nicht); Barytwasser erzeugte einen rothvioletten Niederschlag. Der ungelöst gebliebene Rest löste sich sehr schwer in heisser, concentrirter Salzsäure, leicht mit rother Farbe in heisser Natronlauge, sowie in warmer, concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure.

Die Reifestudien betrafen 1) den Gehalt an in kochendem Alkohol und kochendem Aether löslichem Phosphor (Lecithin); 2) den Gehalt an in warmer, verdünnter Salzsäure löslichem Phosphor (Phosphate); 3) den schliesslich nach der Behandlung mit Salpeter und Soda erhältlichen Phosphor (Nucleïn), welche in verschiedenen Stadien der Reife bestimmt wurden. Die Kerne stammten von 1883er Riesslingstrauben.

Datum	6. Sept.	30. Sept.	30. October
Beeren	hart, unreif	weich werdend	hart
1000 Kerne . . .	14.5960 g	17.3229 g	18.2615 g
Phosphor 1) . . .	0.0039 pCt.	0.0042 pCt.	0.0048 pCt.
» 2) . . .	0.0365 »	0.0422 »	0.0451 »
» 3) . . .	0.0043 »	0.0037 »	0.0038 »
1):2):3)	1 : 9.4 : 1.1	1 : 10 : 0.9	1 : 9.4 : 0.8

Herter.

Gewinnung und Zusammensetzung des Gases aus Blättern, welche sich auf und im Wasser befinden von M. Gréhant und J. Peyrou (*Compt. rend.* **101**, 485—486). Im Anschluss an frühere Versuche (*diese Berichte* XVIII, Ref. 457) haben Verfasser Gase aus im Wasser befindlichen Pflanzen untersucht. Die Zusammensetzung der Gase ändert sich mit dem Wetter (bewölkt oder unbewölkt). Die Mengenverhältnisse der Gase sind den im früheren Referat (l. c.) angegebenen ähnlich.

Gabriel.

Ueber Eisenpepton von Maurice Robin (*Compt. rend.* **101**, 321—322). Wenn man Peptonlösung mit etwas Eisenchlorid, darnach mit Glycerin und schliesslich mit einer hinreichenden Menge Ammoniak (30°) versetzt, so fällt Eisenoxyd, welches sich auf Zugabe einiger Tropfen Ammoniak wieder löst. Diese Flüssigkeit wird schliesslich neutral und durchsichtig, giebt nicht direct, sondern erst nach Zusatz von Salzsäure mit Blutlaugensalz Berlinerblau, ist völlig dialysirbar und mit Blut und anderen alkalischen Medien ohne Zerfall oder Einwirkung mischbar.

Gabriel.

Ueber einige durch Mikroorganismen des Bodens hervorgerufene Oxydationen und Reductionen von A. Müntz (*Compt. rend.* **101**, 248—250). Aehnlich wie Jodkalium (*diese Berichte* XVIII, Ref. 372) wird auch Bromkalium bei der Salpeterbildung oxydirt und zwar anscheinend zu Bromsäure und niedrigeren Oxyden: im Peru-

salpeter wurde ebenfalls Bromsäure nachgewiesen. Andererseits wird Kaliumjodat (-bromat, -chlorat), wenn es mit den Organismen des Bodens unter Luftabschluss in Berührung kommt, in das Jodid (Bromid, Chlorid) übergeführt. Gabriel.

Ueber die Gährung des Brodteiges von Aimé Girard (*Compt. rend.* 101, 601—603). Die Wandung der Löcher im Brod besteht aus Gluten und enthält kleine Stärkekörnchen (Kleister) eingesprengt. Das Aufgehen des Teiges ist durch geistige Gährung bedingt, wie schon Malouin 1760 angiebt; Verfasser beobachtete in der That, dass bei dem Aufgehen des Teiges (1 kg) Kohlensäure (2.75 g) und Alkohol (ca. 2.5 g) auftreten. Gabriel.

Chemische Zusammensetzung der Milch des Meerschweins von Purdie (*Chem. News* 52, 170). Die Milch des Meerschweins (porpoise) ist gelblich, dick, von fischigem Geruch. Es wurden darin gefunden in Procenten: Wasser 41.11, Fett 45.8, Eiweissstoffe 11.19, Milchzucker (?) 1.33, Mineralsalze 0.57. Bemerkenswerth ist der grosse Gehalt an Fett. Myllus.

Untersuchungen über die Veränderungen der Futtermittel beim Einsäuern in Mieten von O. Kellner (unter Mitwirkung von J. Sawano) (*Landwirthsch. Vers.-Stat.* 32, 57—71). Die Gährung vegetabilischer Substanzen zum Zwecke der Bereitung von Sauerfutter, welche in ihren Hauptzügen als eine Milchsäuregährung zu betrachten ist, wird wesentlich begünstigt durch die Selbsterwärmung. Trägt man dafür Sorge, dass die in Folge der beginnenden Gährung auftretende Wärme abgeleitet wird, so verlaufen die chemischen Veränderungen weniger intensiv. Die Zerstörung von Trockensubstanz und die Zersetzung von Eiweiss nehmen einen geringeren Umfang an. Es empfiehlt sich deshalb, gemauerten Mieten eine möglichst grosse Wandfläche zu geben, d. i. dieselben schmal und tief zu machen. Bei der Gährung wasserreicher Vegetabilien unter Luftabschluss findet kein merkbarer Stickstoffverlust statt. Die bisher hierbei beobachtete, oft sehr beträchtliche Verminderung des gebundenen Stickstoffs beruht auf einem Beobachtungsfehler. (Dieser Schluss kann selbstverständlich nicht auf die Vorgänge bei der Fäulniss übertragen werden.) Proskauer.

Ueber die Eiweissstoffe des Kephirs von J. Biel (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 24, 157—262). Verfasser hat das Caseïn, Lactosyntonid, die Hemialbumose und das Pepton des Kephirs einer Untersuchung unterworfen und ist dabei zu dem Ergebniss gelangt, dass das Wesentliche bei der Kephirgährung in der qualitativen Veränderung des Caseïns liegt. So z. B. fand Verfasser nur 0.05—0.75 pCt. Pepton im Kephir. Auch die übrigen Umwandlungsproducte des

Caseïns sind keineswegs in solcher Menge vorhanden, dass dadurch die leichtere Verdaulichkeit des Kephirs der Kuhmilch gegenüber erklärlich wird. Das Kalkcaseat erleidet bei der Kephirgährung eine Spaltung, welche auch im Magen durch die Wirkung der Magensäure vor sich geht. Es ist im Kephir also schon eine Arbeit geleistet, welche bei der Milch der Verdauungsapparat selbst zu vollbringen hat.

Proskauer.

Zur Frage über die spectroskopischen Eigenschaften des Mutterkorns von Wladimir Tichomirow (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 24, 241—247). Die Abhandlung lässt sich wegen der vielen in derselben enthaltenen Einzelheiten im Auszuge nicht gut wiedergeben.

Proskauer.

Ueber den Einfluss des Gypses auf den Verlauf der Salpeterbildung von R. Warington (*Chem. Soc.* 1885, 758—761). Wie der Verfasser schon früher hervorgehoben hat (*diese Berichte* XVIII, Ref. 163), findet keine Salpeterbildung statt bei einer Alkalescenz von etwa 400 Theilen Stickstoff in Form von Ammoniumcarbonat auf 1 Million Theile Flüssigkeit. Eine solche Alkalescenz zerstört aber den Salpeterbildner nicht, sondern suspendirt nur seine Wirksamkeit, welche wieder beginnt, sobald ein Theil des Ammoniumcarbonats durch einen Zusatz von Gyps abgestumpft ist. Die Wirkung des Gypses besteht also darin, dass er sich mit dem Ammoniumcarbonat umsetzt, nicht, wie Pichard (*Ann. agronom.* 1884, 302) annimmt, dass er als Sauerstoffüberträger fungirt.

Schotten.

Beitrag zum Studium der Antiseptica. Wirkung der Antiseptica auf höhere Organismen. Phenol, Resorcin. Jod, Silbernitrat (Forts.) von A. Mairet, Pilatte und Combemale (*Compt. rend.* 101, 267—269 und 514—516; vgl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 415). Die tödtliche Dosis liegt für Phenol über 0.15, für Resorcin unter 0.10 g und für Silbernitrat bei 0.0028 g pro 1 kg Körpergewicht. Von Jod (in Alkohol oder Glycerin oder Jodkalium gelöst) wird höchstens 0.045 g pro 1 kg Körpergewicht ertragen. Verfasser beschreiben die Vergiftungserscheinungen.

Gabriel.

Ueber eine alkaloïdartige Substanz aus der Nährbrühe des Koch'schen Mikroben von A. Gabriel-Pouchet (*Compt. rend.* 101, 510—511). In der Nährbrühe des Koch'schen Mikroben hat Verfasser Spuren eines flüssigen Alkaloïdes wahrgenommen, welches nach Geruch, Veränderlichkeit und Giftigkeit mit dem in den Ausleerungen der Cholerakranken vom Verfasser aufgefundenen (*diese Berichte* XVIII, Ref. 341) Körper identisch zu sein scheint.

Gabriel.

Bericht über die Wirkung von Papaïn von Sidney H. C. Martin (*Pharm. Journ.* III, 129—130). Das Papaïn des Handels enthält zwei Eiweissstoffe, nämlich ein Globulin und einen Stoff, der

anfangs für Pepton gehalten wurde, der aber jetzt als Hemialbumose erkannt worden ist. Das Ferment ist mit dem letzteren vereinigt und konnte nicht davon getrennt werden. Die Wirkung des Papaïns ist derjenigen des Pancreas ähnlich; Eiweissstoffe werden dadurch in Peptone, Leucin und Tyrosin übergeführt; ein eingehenderes Studium war der Wirkung des Papaïns auf die Milch gewidmet; dieselbe gerinnt zunächst, später lösen sich die Gerinsel wieder und die Verdauungsproducte treten auf. Die Flüssigkeit erhält dabei einen bitteren Geschmack. Bei Anwendung von wenig Papaïn tritt als Zwischenproduct der Zersetzung des Caseïns Metacaseïn und Hemialbumose auf; es wird die Ansicht geäussert, dass eine solche halbverdaute Milch als Nahrungsmittel verwerthbar sei. Mylius.

Analytische Chemie.

Elementaranalytische Verbrennung von Gasen von A. Ehrenberg (*Journ. pr. Chem.* **32**, 234—236). Gase, deren Verbrennung im Eudiometer in Folge eines Gehaltes an Oxydationsstufen des Stickstoffs keine genauen Resultate zu geben verspricht, lassen sich mit gutem Resultate ganz nach Art einer Elementaranalyse stickstoffhaltiger Substanzen verbrennen. Zur genauen Messung der zu benutzenden Quantität hat der Verfasser eine Pipette angefertigt, die er an der Hand einer beigelegten Zeichnung beschreibt. Schotten.

Notiz zur Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode von Pfeiffer und Lehmann (*Zeitschr. anal. Chem.* **24**, 388—393).

Die Verfasser machen darauf aufmerksam, dass bei der Destillation mit Zink und Natronlauge leicht Alkali durch den sich entwickelnden Wasserstoff in das Absorptionsgefäss übergeführt wird, und zwar um so mehr, je concentrirter die Natronlauge und je grösser der Ueberschuss derselben ist. Ein daraus leicht resultirender Fehler lässt sich vermeiden durch Anwendung eines Sicherheitsrohres, in welchem die Ammoniakdämpfe eine Schicht Glasperlen passiren müssen, bevor sie in den Kühler gelangen (s. die Zeichnung des Originals). Dieselbe Beobachtung hat übrigens schon Bosshard veröffentlicht (s. *diese Berichte* XVIII, Ref. 297. d. Ref.). Will.

Notiz über das Verhalten von Nitraten in Kjeldahl's Process zur Bestimmung des Stickstoffs von R. Warington (*Chem. News* 52, 162—163). Enthält die zu analysirende Substanz Salpetersäure, so giebt die Kjeldahl'sche Methode der Stickstoffbestimmung unzuverlässige Resultate: Enthält die Substanz keine organischen Verbindungen, aber Ammoniak und ein Nitrat, so wird viel zu wenig Stickstoff gefunden, denn das gebildete Ammoniumnitrat zersetzt sich unter dem Einflusse der heissen, concentrirten Schwefelsäure, indem Stickstoff entweicht. Sind neben Nitrat organische Stoffe vorhanden, so entsteht Verlust aus derselben Ursache, indem die Salpetersäure sich mit dem aus den organischen Stoffen gebildeten Ammoniak umsetzt. Da es nicht möglich ist, die Salpetersäure bei der Kjeldahl'schen Methode völlig in Ammoniak überzuführen (nach Kjeldahl werden 60—80 pCt. der theoretischen Menge gebildet), so schlägt der Verfasser vor, die Salpetersäure für sich zu bestimmen und nur den übrigen Stickstoff nach Kjeldahl's Verfahren zu ermitteln, d. h. die Salpetersäure zunächst zu entfernen. Dies gelingt zum Theil, aber nicht vollständig, wenn der schwefelsauren Mischung vor dem Erhitzen etwas Wasser hinzugefügt wird; sicher gelingt es jedoch, wenn man die zu analysirende Substanz mit concentrirter Salzsäure und etwas Eisensulfat erhitzt und zur Trockne verdampft; der Rückstand wird dann in bekannter Weise mit Schwefelsäure behandelt.

Mylius.

Neue Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Chlors von E. Bohlig (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, 408). Die Methode beruht auf der Unlöslichkeit des oxalsauren Silberoxyds und dessen fast momentaner Umsetzung mit gelösten Chlormetallen in neutralen Lösungen. Man kocht die chlorhaltige Lösung mit basisch kohlensaurer Magnesia, filtrirt, schüttelt das Filtrat mit trockenem, oxalsaurem Silber, filtrirt und ermittelt in einem Theile des Filtrates die Oxalsäure durch Chamäleonlösung. Die geringe Löslichkeit des oxalsauren Silbers wird ein für allemal bestimmt und in Rechnung gebracht. Bei Gegenwart von organischen Stoffen wird die Oxalsäure durch Chlorcalcium und Ammoniak gefällt und der oxalsaure Kalk titrirt.

Will.

Nachweis von Chloriden bei Gegenwart von Bromiden und Jodiden von L. de Koninck (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, 376—379). Der gut ausgewaschene Niederschlag der Silbersalze (die letzten Anteile des Waschwassers dürfen mit einer Bromkaliumlösung keinen Niederschlag mehr geben) wird einige Minuten mit dem 4—5fachen Volum einer ziemlich concentrirten (10—15 pCt.) Lösung von Ammoniumsesquicarbonat in der Kälte digerirt, filtrirt und die Lösung mit einem Tropfen Bromkaliumlösung versetzt. Bei Gegenwart von

Chloriden entsteht ein deutlicher Niederschlag von Bromsilber. Eine gleiche Trübung entsteht auch, wenn reines Bromkalium in gleicher Weise behandelt wird. Bei Gegenwart von Jodaten muss der Silberniederschlag nach dem Auswaschen mit schwefliger Säure behandelt werden, um das Silberjodat zu Jodsilber zu reduciren. Etwa vorhandenes Cyansilber muss durch Erhitzen zersetzt werden. Die Gegenwart von Schwefelverbindungen hindert die Anwendung der Methode nicht.

Will.

Notiz über die Bestimmung von Jodiden bei Gegenwart von Bromiden und Chloriden von F. L. Teed (*Chem. News* 52, 104). Aus den Lösungen des Chlorsilbers in Chloralkali wird das Silber durch einen Zusatz von Jodkalium als Jodsilber gefällt. Diese Thatsache benutzt Verfasser zur maassanalytischen Bestimmung des Jodkaliums, indem er die mit Chlorkalium versetzte Jodkaliumlösung aus einer Bürette in Silberlösung von bestimmtem Gehalt und der angedeuteten Art fliessen lässt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt; das Jodsilber ballt sich, namentlich beim Erwärmen der Mischung, leicht zusammen.

Mylius.

Nachweis und Bestimmung von Jod von Ernest H. Cook (*Chem. Soc.* 1885, 471). Wird Jodkalium mit überschüssiger Essigsäure und dann mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt, so wird das gesammte Jod frei, und kann hierdurch die geringste Jodmenge in Gegenwart von Chlor und Brom nachgewiesen werden. Zur quantitativen Bestimmung des Jods neben den beiden anderen Halogenen lässt man die wie oben behandelte Lösung etwa eine Stunde stehen, damit die Abscheidung des Jods vollständig werde, löst dasselbe in Chloroform, hebt die Lösung sorgfältig ab, wäscht sie mit wenig Wasser völlig frei vom Wasserstoffhyperoxyd und titrirt mit Thiosulfatlösung. Die Zahlenbelege des Verfassers sind günstig.

Schertel.

Ueber den Nachweis und die Bestimmung des Fluors von G. Tammann (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, 328—343). Verfasser kritisirt auf Grund eigener experimenteller Prüfung die verschiedenen Fluorbestimmungsmethoden. Als Methode von allgemeiner Anwendbarkeit wird empfohlen bei leicht löslichen Fluorverbindungen, die Lösung mit Kieselsäure und Salzsäure zu versetzen, essigsaures Kali und Alkohol hinzuzufügen, zu filtriren, mit Alkohol zu waschen und den Rückstand mit Filter nach Stolba's Methode (*Zeitschr. anal. Chem.* 2, 396 [1863]) mit Kalilauge zu titriren. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung wird die gelöste Fluorverbindung mit Bromwasserstoffsäure und Kieselsäure, dann mit saurem essigsaurem Baryt versetzt, Alkohol zugefügt, nach dem Absetzen filtrirt und mit Alkohol ausgewaschen. Der Niederschlag wird zur Entfernung der

Kieselsäure mit flussäurehaltigem Alkohol behandelt und dann das getrocknete Kieselfluorbaryum als solches gewogen oder in schwefelsauren Baryt übergeführt. Schwer lösliche Fluorverbindungen werden zuerst mit Schwefelsäure zerlegt und dann das Fluor im Wasser des Absorptionsapparates (s. d. Orig.) bestimmt. Bei Bestimmung des Fluors in organischen Substanzen ist auch ein grosser Ueberschuss von Barythydrat und kohlensaurem Natron während des Einäscherns nicht im Stande, einen Verlust an Fluor zu verhindern. Will.

Bestimmung der Phosphorsäure in Handelsproducten von H. Joulie (*Chem. News* 52, 85—86). Der Verfasser giebt eine genaue Beschreibung seines Verfahrens zur Bestimmung der Phosphorsäure (vergl. *diese Berichte* XV, 1214 Ref.). Das Object wird mit Salzsäure behandelt, bis es weiss geworden ist, das Filtrat mit Wasser verdünnt und zur Bestimmung eine Flüssigkeitsmenge benutzt, die etwa 5 cg Phosphorsäureanhydrid enthält. Die Fällung als Ammoniummagnesiumphosphat geschieht durch Zusatz von 10 resp. 20 ccm »Citromagnesiumflüssigkeit«, durch welche Eisen, Thonerde u. s. w. in Lösung gehalten wird. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit wässerigem Ammoniak in bestimmter Weise mit Uranlösung titrirt. Die »Citromagnesiumflüssigkeit« wird bereitet aus 400 g Citronensäure, 40 g Magnesiumcarbonat und 500 ccm Ammoniaklösung, mit Wasser zu 1500 ccm verdünnt. Der Niederschlag kann kleine Mengen von Kieselsäure, Eisenoxyd, Kalk und einen Ueberschuss von Magnesium enthalten, aus welchem Grunde der maassanalytischen Methode vor der gewichtsanalytischen der Vorzug gegeben wird. Myllus.

Die maassanalytische Bestimmung des Mangans in Legirungen, Mineralien u. s. w. mittelst Kaliumchlorats von W. Hampe (*Chem. Ztg.* 1885, 1083). Der Verfasser discutirt ausführlich die Bedingungen, unter welchen die von ihm früher in *diesen Berichten* XVI, 2531 beschriebene, jetzt noch etwas modificirte Methode genaue Resultate liefert, sowie die Vortheile, welche dieselbe nach seiner Meinung vor allen anderen Methoden der Manganbestimmung in Eisenmanganen, in Kupfer-, Nickel-, Kobaltlegirungen, sowie Mineralien und Hüttenproducten bietet. S. a. *diese Berichte* XVII, Ref. 386. Will.

Ueber eine neue Methode der volumetrischen Braunsteinprüfung von Paul Charpentier (*Compt. rend.* 101, 316—318). 1. Methode: Die Braunsteinprobe wird mit Salzsäure behandelt, das entweichende Chlor in Eisenvitriollösung aufgefangen, letztere darnach mit etwas Salmiak und Rhodankalium versetzt und mit titrirter Natronlauge bis zum Verschwinden der Rothfärbung versetzt; aus der verbrauchten Lauge wird die Menge des Eisenoxyds resp. Chlors u. s. w.

berechnet ($Fe\,3CNS + 3KOH = Fe(OH)_3 + 3KCNS$). 2. Methode: Man lässt das entwickelte Chlor in gemessene Silberlösung treten und titrirt das in Lösung verbliebene Silber mit Rhodankalium.

Gabriel.

Ueber die Trennung von Titan und Aluminium, mit einer Note über die Trennung von Titan und Eisen von F. A. Gooch (*Chem. News* 52, 55—57 und 68—70). Die gebräuchlichste Methode zur Trennung des Titans vom Aluminium beruht auf der Fällbarkeit des Titans beim Kochen der schwach schwefelsauren Lösung, wobei das Aluminium gelöst bleibt. Die Abschätzung der richtigen Menge Säure ist hierbei jedoch schwierig, so dass entweder der Niederschlag zugleich Thonerde enthält, oder dass ein Theil des Titans in Lösung bleibt. Noch weniger befriedigende Resultate liefert die von Knapp wieder aufgenommene Trennung mit Hilfe von Natriumhydrat. Der Verfasser bespricht zwei neue Methoden für die Trennung beider Elemente. Die erste beruht auf der Beobachtung, dass ausschliesslich Titan gefällt wird, während Aluminium zurückgehalten wird, wenn man zu der Salzlösung der Elemente eine stark mit Ameisensäure angesäuerte Lösung von Alkaliphosphat fügt. Als Fällungsmittel kommt eine Lösung von 5 Theilen Natriumammoniumphosphat und 8 Theilen (27procentig) Ameisensäure zur Anwendung. Der entstehende Niederschlag von Titanphosphat entbehrt der constanten Zusammensetzung. Um darin das Titan zu bestimmen, wird er mit Soda geschmolzen, die Schmelze mit Wasser behandelt, das unlösliche Titanat von der Phosphatlösung durch Filtration getrennt, wieder mit etwas Soda geschmolzen und die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure gelöst; aus der erhaltenen, mit Wasser verdünnten Lösung wird das Titan mit Ammoniak und nachträglichem Uebersättigen mit Essigsäure in der Siedehitze gefällt. Das Titan wird dann als Titansäure gewogen. Die angeführten Belegzahlen entsprechen sehr befriedigenden Resultaten; eine besondere Versuchsreihe beweist die völlige Unlöslichkeit des gefällten Titanhydrates in siedender Essigsäure. — Die andere Methode gründet sich auf die Unlöslichkeit des Titanhydrats und die Löslichkeit der Thonerde in Essigsäure. Die etwas freie Schwefelsäure enthaltende Lösung der Metalle wird mit so viel Essigsäure versetzt, dass die Flüssigkeit 7—11 pCt. davon enthält, und die Mischung nach Hinzufügen der nöthigen Menge Natriumacetat einige Minuten lang gekocht. Der Niederschlag wird zunächst mit 7procentiger Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und geglüht; er enthält stets etwas Thonerde, man muss daher nach dem Aufschliessen mit Natriumcarbonat und dem Auflösen in verdünnter Schwefelsäure die ganze Operation noch ein- bis zweimal wiederholen. In Hinsicht auf die Exactheit der Resultate wird der ersten, in Hinsicht auf Bequemlichkeit der Ausführung der zweiten Methode der Vorzug gegeben.

— Zur Trennung des Eisens von Titan und Aluminium wird vorgeschlagen, das Eisen bei Gegenwart von Ammoniumtartrat mit Schwefelammonium zu fällen, in dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrat die Weinsäure durch Permanganat zu oxydiren, das gelöste Mangan mit Hilfe von Ammoniumbisulfit herauszuschaffen und Titan von Aluminium durch die Acetatmethode zu trennen. Mylius.

Ueber die Entdeckung von Eisen, Aluminium, Chrom, Mangan, Kobalt, Nickel, Calcium und Magnesium als Phosphate in dem durch Ammoniak erzeugten Niederschlage von Charles L. Bloxam (*Chem. News* 52, 109—110). Zur Untersuchung des bei dem systematischen Gange der Mineralanalyse mit Ammoniak erhaltenen Gruppenniederschlages wird ein neues Verfahren mitgetheilt, welches sich der Hauptsache nach darauf gründet, dass in essigsaurer Lösung durch Natriumphosphat in der Hitze nur Eisen und Chrom gefällt werden, während Mangan, Nickel und Kobalt in Lösung bleiben. Mylius.

Bestimmung von Zinn in Zinnhärtlingen von Th. Fresenius und E. Hintz (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, S. 412—414). Beschreibung einer Methode, welche benutzt wurde, um Zinn aus einer Legirung neben Antimon, Arsen, Molybdän, Wolfram, Blei, Eisen, Aluminium, Chrom u. s. w abzuscheiden und quantitativ zu bestimmen. Will.

Neue Reaction auf Titansäure von Th. Fresenius (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, 410—414). Hydroschweflige Säure (unterschweflige Säure) giebt mit schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung von Titansäure (1.5 mg Titansäure in 1 ccm) eine intensiv rothe Färbung, welche bald gelb wird und dann verblasst. Der gefärbte Körper wird nicht von Aether aufgenommen. Bei geringeren Mengen Titansäure tritt nur gelbe Färbung ein, noch erkennbar für 0.02 mg in 1 ccm. Molybdänsäure, Wolframsäure, Chromsäure, kurz Oxyde, welche unter Färbung ihrer Lösungen reducirt werden, verhindern natürlich die Anwendung der Reaction. Da schweflige und dithionige Säure dieselben nicht zeigen, können Titansäurelösungen auch als Reagens auf hydroschweflige Säure Verwendung finden. Will.

Ueber Lacmoïd, Lacmus, Phenolphtaleïn und andere Indicatoren von Robert T. Thomson (*Chem. News* 52, 18—20 und 29—32). (Vergl. *diese Berichte* XVII, 116 Ref. und 185 Ref., XVIII, 390 Ref.) Der Verfasser hat auch das Lacmoïd in den Kreis seiner Untersuchung gezogen. Die Empfindlichkeit dieses Indicators ist grösser als die von Lacmus; die Farbenübergänge bei der Titration von Alkalien, Ammon, alkalischen Erden u. s. w. mit unorganischen Säuren sind scharf. Neutral zu Lacmoïd verhält sich Natriumphosphat, Natriumarseniat

und Natriumsulfit. In Phosphaten, Arseniaten und Sulfiten lässt sich daher auch die Basicität mit Lacmoïd maassanalytisch bestimmen, was bekanntlich mit Lacmus nicht ausführbar ist. Arsenige Säure, Borsäure und Kieselsäure wirken auf Lacmoïd nicht ein, seine Anwendung erstreckt sich daher auch auf die Titration von Arseniten, Boraten und löslichen Silicaten. Schwefelwasserstoff wirkt bleichend auf Lacmoïd, jedoch lässt sich die Titration von Sulfiden ausführen, wenn man Lacmoïdpapier benutzt. Gefällte Thonerde färbt geröthete Lacmoïdlösung blau, so dass sie durch Auflösen in Säure maassanalytisch bestimmt werden kann. Kaliumbichromat (Natriumbichromat) verhält sich gegen Lacmoïd neutral, während normales Chromat alkalisch darauf reagirt, es ist daher möglich, mit Hilfe von Lacmoïd den Gehalt an Chromsäure maassanalytisch zu bestimmen. Zur Titration organischer Säuren ist Lacmoïd nicht anwendbar, denn die neutralen Salze der Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Milchsäure färben den gerötheten Lacmoïdfarbstoff stark blau. Als Indicator zur Bestimmung der Milchsäure bewährt sich Lacmus, Phenolphtaleïn und Methylorange gleich gut. Frische Milch, welche sich gegen Lacmus neutral verhält, färbt Lacmoïd blau, Harn, welcher Lacmus röthet, verhält sich gegen Lacmoïd stark alkalisch, und es bedarf des Zusatzes einer nicht unbedeutenden Menge Säure, um einen Farbenumschlag zu bewirken; diese Thatsache wird auf die anwesenden Phosphate und Salze der organischen Säuren zurückgeführt. In Alkohol wird eine anwesende Säure durch Lacmoïd schlecht angezeigt; viel empfindlicher erweisen sich Phenolphtaleïn, Phenacetolin und Rosolsäure. Mylius.

Dimethylamidoazobenzol als Indicator für Alkalimetrie von Bernhard Fischer und Otto Philipp (*Arch. Pharm.* [3] **28**, 434—438). Das von Lunge als Indicator empfohlene Methylorange (Dimethylamidoazobenzolsulfonsäure) kann vortheilhaft durch die freie Base, das Dimethylamidoazobenzol, ersetzt werden. Das letztere kann von Jedem mühelos in reinem Zustande dargestellt werden und bietet den Vortheil, dass es die Endreaction durch einen scharfen Uebergang von Citronengelb in Nelkenroth anzeigt, so dass bei seiner Benutzung selbst bei künstlicher Beleuchtung Bestimmungen unbedenklich ausgeführt werden können. Verfasser benutzten für die Versuche eine spirituöse Lösung (1 : 200) des Dimethylamidoazobenzols und setzten von dieser auf je 100 ccm Flüssigkeit 5 Tropfen zu. Mit dem Methylorange theilt der Indicator den Vorzug, dass derselbe gegen freie Kohlensäure durchaus unempfindlich ist. Bemerkenswerth ist, dass verschiedene Säuren eine verschiedene Röthung des Indicators bewirken, z. B. Salzsäure ihn mehr kirschroth färbt. Mit einer spirituösen Lö-

sung des Dimethylamidoazobenzols getränkte Gypsplatten lassen sich zu Reagenszwecken gut verwenden, dagegen ist damit getränktes Filtrirpapier nicht zu benutzen. Proskauer.

Beiträge zur mikroskopisch-chemischen Analyse von K. Haushofer (*Sitzungsber. der Akad. d. Wissensch. zu München* 1885, 206). Verfasser bespricht den mikroskopischen Nachweis des Wolframs als Calcium-, Baryum- oder Ammoniumwolframiat sowie die mikroskopische Krystallform eine Reihe von Oxalaten, so des Bleis, Baryums, Calciums, Ceriums, Eisens, Cadmiums, Kobalts, Nickels, Kupfers, Mangans, Silbers, Strontiums und Zinks. Schliesslich beschreibt er einen bei mikroskopisch-chemischen Untersuchungen nützlichen Filtrirapparat (s. a. Streng, *diese Berichte* XVIII, Ref. 345). Will.

Digestionsofen zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl von N. Kreussler (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, 393—394). Der zu obigem Zwecke construirte Ofen ist ein Gasofen mit einzelnen, paarweise gegenüberstehenden Brennern mit Schraubenventilen zur Regulirung des Gaszuflusses und einfachem Schornstein. Die Erhitzung findet in schräg liegenden, lose durch Glasstopfen verschlossenen Glaskolben auf Drahtnetzen statt. Den im Original durch Zeichnung wiedergegebenen Ofen liefert C. Gerhardt in Bonn. Will.

Ueber einen neuen Laboratoriumsapparat für Arbeiten unter Luftabschluss von Nikolaus von Klobukow (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, 395—399). Hinsichtlich der Einrichtung dieses Apparates, welcher die Operationen des Filtrirens, Trocknens der Niederschläge, Abdampfens einer Flüssigkeit im luftfreien oder mit einem indifferenten Gase gefüllten Raum u. s. w. mit einfachen Mitteln erlaubt, muss auf die Zeichnung und eingehende Beschreibung im Original verwiesen werden. Will.

Reagentien für das analytische Laboratorium von R. Wollny (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, p. 402). Will.

Ueber einen Luftpumpenregulator für Laboratoriumszwecke von Klobukow (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, p. 399). Will.

Ein bequem geformter Apparat zur Bestimmung von Ammoniak durch Destillation von F. G. Holmes (*Chem. News* 52, p. 49—50). Der durch Zeichnung und Text erläuterte Apparat ist der zum Uebertreiben des Ammoniaks aus Salzen gebräuchliche, nur steht der Kühler senkrecht. Mylius.

Ueber die Oxalsäure in der Vegetation; analytische Methode von Berthelot und André (*Compt. rend.* 101, 354—360). Zur Extraction der löslichen (resp. gesammten) Oxalsäure, werden die Pflanzentheile zerrieben, mit reinem (resp. salzsäurehaltigem) Wasser

auf 100° 1 Stunde erwärmt, 24 Stunden macerirt und nochmals mit lauem Wasser digerirt. Die Lösung wird abgepresst, aufgekocht, filtrirt, mit Ammoniak übersättigt, und zur Wiederauflösung der mit dem Calciumoxalat ausgefallenen Tartrate, Citrate, Paratartrate etc. mit überschüssiger Borsäure und Chlorammonium versetzt. Darauf säuert man mit Essigsäure stark an, fügt Calciumacetat hinzu, filtrirt, wäscht das Calciumoxalat aus und reinigt es durch 2—3 maliges Auflösen in Salzsäure und Wiederausfällen mit Ammoniak und Essigsäure. Die Quantitätsbestimmung geschieht in der Weise, dass man das Oxalat in kohlensäuregefülltem Apparat mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, das entwickelte Kohlenoxyd über Quecksilber auffängt und nach Entfernung der Kohlensäure durch Absorption misst. Verfasser theilt ausser den Belegen für die Brauchbarkeit vorstehender Methode einige Analysen mit, aus welchen sich die Mengen der löslichen und unlöslichen Oxalsäure in Chenopodium quinoa, Amaranthus caudatus, Mesembryanthemum crystallinum, Rumex acetosa (in Stamm, Blättern, Blüthen und Wurzeln) ergeben. Gabriel.

Bestimmung des sauren weinsauren Kalis in den Rohweinsteinen und der Weinhefe von F. Klein (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, p. 379—388). Einer Besprechung der in der Praxis üblichen Methoden fügt der Verfasser eine Methode der Bestimmung des Kaliumbitartrats bei, welche auf der Abscheidung dieser Verbindung aus ihren Lösungen durch Chlorkalium beruht. Will.

Kritisches und Experimentelles zur Methode der Harnstoffbestimmung nach Knop-Hüfner von C. Jacoby (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, p. 307—328). Die Arbeit enthält eine auch experimentell durchgeführte Vergleichung der Knop-Hüfner'schen und Liebig-Pflüger'schen Methode der Harnstoffbestimmung. Die Brauchbarkeit der ersteren Methode wird gegenüber der von Falk und Arnold ausgesprochenen Ansicht bestätigt. Zur blossen Bestimmung des Harnstoffs in normalen Harnen hält sie mit dem Bunsen'schen Verfahren den Vergleich aus. Bei zuckerhaltigem Harne fügt man zweckmässig noch 4 pCt. Acetessigäther zu (zur Beförderung der Stickstoffentwicklung) und berechnet das gefundene Stickgasvolum unter Anwendung der theoretischen Zahl 371.4 statt der von Hüfner gegebenen empirischen Constante 354.3 auf Harnstoff. Bei eiweisshaltigem Harn muss wie auch bei der Bunsen'schen Probe das Eiweiss zuvor entfernt werden. Die Liebig-Pflüger'sche Methode ist nur für reine Harnstofflösungen brauchbar. Will.

Bestimmung der leichten Kohlenwasserstoffe und nicht nitrirbaren Substanzen im Handelsbenzol von Benjamin Nickels (*Chem. News* 52, 171). Der Aufsatz enthält eine auf bekannten That-

sachen ruhende Vorschrift, die Verunreinigungen des Handelsbenzols zu erkennen. Myllus.

Bestimmung von Orthotoluidin und Paratoluidin neben einander durch das specifische Gewicht von G. Lunge (*Dingl. Journ.* 1885, p. 74). Verfasser benutzt den erheblichen Unterschied in den specifischen Gewichten von Paratoluidin und Orthotoluidin, um den Gehalt eines jeden in Gemischen beider, so lange sie bei gewöhnlicher Temperatur noch flüssig sind, durch Bestimmung des specifischen Gewichts zu ermitteln. Für diesen Zweck hat er die specifischen Gewichte der verschiedensten Mischungen bei 15° C. ermittelt und in einer Tabelle zusammengestellt. Natürlich gelten solche Bestimmungen nur für völlig wasser- und anilinfreie Gemische. Will.

Qualitativer Nachweis von fetten Oelen in Mineralien von F. Lux (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, p. 357—362). Zum Nachweis grösserer Mengen von fettem Oel (etwa 10 pCt. und mehr) werden 5 ccm der Probe in einem Reagenzrohr mit NaOH 1—2 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Ein eigenthümlich brenzlicher Geruch und das bei geringer Abkühlung eintretende Erstarren der Flüssigkeit documentirt sicher die Gegenwart fetten Oels. Geringere Mengen derselben (bis etwa zu 2 pCt. herab) lassen sich dadurch erkennen, dass die Probe nach dem Erhitzen im Paraffinbad auf 200—210° (15 Minuten lang) mit etwas Natrium oder auch festem Natriumhydrat und dann folgendem Abkühlen zu einer zähen Gallerte erstarrt. Will.

Ueber die Fettbestimmung in den Palmkernmehlen von v. Wilm (*Landwirthsch. Vers.-Stat.* 32, 1—8). Die Fettbestimmungen lassen sich sehr gut in einem Soxhlet'schen Apparate, welcher in einem etwas verkleinertem Maassstabe construirt ist, ausführen. Sechs solcher Apparate hängen kreisförmig an einer Kühltrommel, welche mittels Rad und Gewicht leicht in verschiedene Höhe gebracht werden kann. Es ist dies für die Handhabung des Apparats eine grosse Erleichterung, da man auf diese Weise leicht reguliren kann, wie tief die Kölbchen in das Wasserbad tauchen müssen. Die Fettbestimmung geschieht in folgender Weise: 5 g der zu untersuchenden Substanz werden nach dem Trocknen in eine aus Schleicher-Schüllschem Filtrirpapier geklebte Hülse eingefüllt, welche, namentlich bei fein gemahlenen Substanzen, mit einem dichten Glaswollpfropf lose verschlossen wird. Zum Extrahiren dienen 50 ccm Aether, den man zweckmässig direct ins Kölbchen und nicht in den Apparat giesst.

Aus zahlreichen Untersuchungen ergiebt sich, dass 1. die Extraction der feinen Substanz bereits nach 4 Stunden mehr ergiebt, als die Extraction der groben nach 9 Stunden; 2. dass die Nachextraction der feinen Substanz eine verschwindend kleine ist;

3. dass die fein gemahlenen Palmkernmehle, wie überhaupt die Palmkernpräparate nicht länger extrahirt zu werden brauchen, als jedes andere Futtermittel, und 4. dass man bis jetzt in den meisten Fällen für den Fettgehalt der Palmkernmehle zu niedrige Zahlen gefunden hat. Verfasser extrahirt die staubfeinen Mehle nicht länger als $3^1/_2$ bis 4 Stunden.

Proskauer.

Eine kritische Prüfung der Herapathitmethode zur Bestimmung des Chinins B. Y. Shimoyama (*Pharm. Journ.* III, 205). Verfasser kommt auf dem Wege des Versuchs zu dem Schluss, dass de Vry's Methode der Chininbestimmung als Herapathit zwar die beste ist, welche existirt, dass sie aber, namentlich wenn die Menge des Chinins weniger als 30 pCt. vom Gemisch der Alkaloïde beträgt, mit Fehlerquellen behaftet ist, welche die Zuverlässigkeit der Resultate beeinflussen.

Mylius.

Absorptionsspectren einiger Farbstoffe von Ch. Girard und Pabst (*Compt. rend.* **101**, 157—160). Verfasser beschreiben und erläutern durch Zeichnungen die Absorptionsspectren einiger Farbstoffe und benutzen ihre Beobachtungen, um die künstliche Färbung von Fruchtsäften und Weinen zu erkennen.

Gabriel.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber das Verhalten der flüssigen atmosphärischen Luft von S. von Wroblewski (*Monatsh. f. Chemie* VI, 621 und *Ann. Phys. Chem.* N. F. XXVI, 184). Es wird hauptsächlich das interessante Resultat mitgetheilt, dass man durch Verdichtung der atmosphärischen Luft unter geeigneten Umständen zwei Flüssigkeitsschichten erhalten kann, deren obere etwas weniger Sauerstoff (ca. 18 pCt.) enthält als die untere (mit ca. 21.3 pCt.). Horstmann.

Ueber den Einfluss der Neutralsalze und der Temperatur bei der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren von J. Spohr (*Journ. pr. Chem.* N. F. XXXII, 32). Nachdem sich durch Ostwald's Untersuchungen (*diese Berichte* XVII, Ref. 397) die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers durch verschiedene Säuren als ein brauchbarer und leicht zugänglicher Maassstab für die Affinitätsconstanten der Säuren erwiesen hatte, konnte der Einfluss näher studirt werden, welchen die Gegenwart der Neutralsalze auf die Affinitätswirkung der betreffenden Säuren ausübt (Löwenthal und Lenssen, *Journ. pr. Chem.* 84, 321 und 401, und Ostwald, *diese Berichte* XIV, 670a). Nach den Beobachtungen des Verfassers, welche sich über 18 Säuren erstrecken, wird die Inversionsgeschwindigkeit bei starken Säuren durch die Gegenwart ihrer Neutralsalze erhöht, in Uebereinstimmung mit früheren Ergebnissen. Wenn man aber zu schwächeren Säuren kommt, erscheint der Einfluss der Neutralsalze stetig kleiner und schliesslich zunehmend negativ, d. h. die Affinitätswirkung der schwachen Säuren wird durch die Gegenwart ihrer Neutralsalze nicht verstärkt, sondern abgeschwächt. Es ergab sich z. B. die Inversionsconstante, wenn 4 Liter der Lösungen

ein Grammäquivalent der Säure und event. ein Aequivalent des Kaliumsalzes derselben enthielten,

für Chlorwasserstoffsäure	allein	9.13	mit	Salz	9.86
» Salpetersäure	»	8.82	»	»	9.46
» Dichloressigsäure	»	3.37	»	»	1.82
» Essigsäure	»	0.067	»	»	0.0017.

An der graphischen Darstellung der Resultate erkennt man, dass die Wirkung der Neutralsalze bei allen einbasischen Säuren als eine einfache Function der Inversionsconstante der betreffenden Säure allein angesehen werden kann. Bei den zweibasischen Säuren tritt diese einfache Beziehung nicht mit gleicher Deutlichkeit hervor.

Der Verfasser hat ferner den Einfluss der Temperatur auf die Inversionsgeschwindigkeit studirt. Es wurden Parallelversuche bei 25°, 40°, 55° und 70° angestellt. Dabei zeigte sich, dass die Geschwindigkeit der Inversion sehr schnell mit steigender Temperatur wächst. Die Inversionsconstante erreicht bei 40° ungefähr das achtfache, bei 55° das fünfzigfache ihres Werthes bei 25°. Die Steigerung scheint bei allen untersuchten Säuren in dem gleichen Temperaturintervall in demselben Verhältniss stattzuhaben. — Schliesslich wurde noch der Einfluss der Neutralsalze in höheren Temperaturen untersucht. Es ergab sich, dass mit steigender Temperatur eine stufenweise Verringerung des stärkenden Einflusses der Neutralsalze bei den starken Säuren, und ebenso eine fortschreitende Steigerung des schwächenden Einflusses bei den schwachen Säuren Platz greift. Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann. II. Abhandlung: Ueber die specifische Wärme und die Schmelzwärme der Myristinsäure und der Laurinsäure von F. Stohmann und P. Rodatz (*Journ. pr. Chem.* N. F. 32, 80 und 93). Die mit dem Eiscalorimeter ausgeführten Messungen ergaben die specifische Wärme der Laurinsäure ($C_{12}H_{24}O_2$) im festen Zustande = 0.457 zwischen 0 und 10.9°, und im flüssigen Zustande = 0.529 zwischen 46 und 99.3°, und die Schmelzwärme = 43.34 cal. pro Gramm oder 8.668 Cal. pro Molekulargewicht. Für die Myristinsäure ($C_{14}H_{28}O_2$) fand sich die specifische Wärme im festen Zustande zu 0.448 zwischen 0 und 10.2°, und zu 0.539 im flüssigen Zustande zwischen 55.6 und 100°, und die Schmelzwärme zu 47.10 cal. pro Gramm oder 10.739 Cal. pro Molekulargewicht.

Die Verbrennungswärmen der beiden Säuren nach der Stohmannschen Methode mit neuem Materiale bestimmt, ergaben sich pro Molekulargewicht für Laurinsäure = 1747.6 Cal. und für Myristin-

säure = 2053.8 Cal. Addirt man hierzu die vorher gefundenen Schmelzwärmen, so erhält man auch die Verbrennungswärmen im flüssigen Zustande. Man kann alsdann folgende Daten zusammenstellen:

Verbrennungswärme von		fest	flüssig
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	— Cal.	830.2 Cal.
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	— »	1455.6 »
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	1747.6 »	1756.2 »
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	2053.8 »	2064.6 »
Pamitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	2361.9 »	— »
Stearinsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	2677.8 »	— »

Es geht daraus hervor, dass in der homologen Reihe der höheren Fettsäuren die Verbrennungswärme regelmässig zunimmt (um ca. 155 für jedes CH_2), wenn man dieselben im gleichen Aggregatzustande vergleicht. Wenn man dagegen flüssige und feste Säuren zusammenstellen wollte, so würden durch die Schmelzwärme Unregelmässigkeiten veranlasst werden. (Vergl. Stohmann, *diese Berichte* XVIII, Ref. 362.) Horstmann.

Zur Frage über den Zusammenhang zwischen Molekularstructur und Lichtabsorptionserscheinungen von Nicolaus von Klobukow (*Journ. pr. Chem.* N. F. 32, 122). Vorläufige Mittheilung über eine in Aussicht genommene Untersuchung. Horstmann.

Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen von Th. Thomsen (*Journ. pr. Chem.* N. F. 32, 211). Verfasser ergänzt zunächst die vorliegenden Beobachtungen über die Abhängigkeit des specifischen Drehungsvermögens der Weinsäure in wässriger Lösung von der Temperatur und Verdünnung. Er giebt folgende Zusammenstellung seiner Resultate in dieser Richtung:

Specifisches Drehungsvermögen $(\alpha)_D$ der Weinsäure in wässriger Lösung.

Procentgehalt	Temperatur				
	10°	15°	20°	25°	30°
50	5.93	6.67	7.38	8.03	8.64
40	7.58	8.26	8.91	9.51	10.07
30	9.22	9.85	10.45	10.99	11.50
20	10.87	11.44	11.98	12.47	12.93

Das Drehungsvermögen der Weinsäure wächst demnach mit steigender Temperatur und noch stärker mit zunehmender Verdünnung. Der Zuwachs für gleich grosse Temperaturerhöhung wird aber kleiner bei höherer Temperatur und bei grösserer Verdünnung.

Diese Daten will nun Verfasser benutzen, um Aufschluss über die Constitution von Lösungen zu erhalten, welche neben Weinsäure noch andere optisch unwirksame Stoffe enthalten. Er theilt in der vorliegenden Abhandlung Beobachtungen mit über den Einfluss, welchen der Zusatz von Citronensäure, Essigsäure und Schwefelsäure zu Weinsäurelösungen auf das optische Drehungsvermögen ausübt. Das specifische Drehungsvermögen der Weinsäure erscheint durch solche Zusätze vermindert, und den Grund dieser Verminderung sieht der Verfasser nach dem Ergebniss seiner Messungen darin, dass die Weinsäure und die zugesetzten andern Substanzen sich im Verhältniss ihrer Gewichtsmengen in das Lösungswasser theilen. Die Weinsäure wirkt danach so auf das Licht ein, wie wenn sie sich in einer concentrirteren Lösung befände, und darum erscheint nach Obigem ihr Drehungsvermögen kleiner. Die Berechnung der Versuche nach dieser Annahme steht mit den Beobachtungsresultaten in befriedigender Uebereinstimmung, wenn man die Citronensäure mit der Zusammensetzung ihres krystallisirten Hydrates ($C_6H_8O_7 + H_2O$) und die Schwefelsäure als $SO_4H_2 + 2H_2O$ in der Lösung annimmt. Trotzdem wäre eine weitere Bestätigung des höchst auffallenden Ergebnisses wünschenswerth. Horstmann.

Untersuchungen über die Beziehung zwischen der Molekularstructur der Kohlenstoffverbindungen und dem Absorptionsspectrum derselben von W. N. Hartley (*Journ. Chem. Soc.* 1885, XLVII, 685—757). Der grösste Theil der vorliegenden umfangreichen Mittheilung wird durch Tabellen und Tafeln eingenommen, welche nach photographischen Aufnahmen die Lichtabsorption durch verschiedene Verbindungen der aromatischen Reihe in Lösung bei variabler Verdünnung darstellen. Durch Vergleichungen kommt der Verfasser zu folgenden Schlüssen, die er zum Theil schon früher gezogen und jetzt neu bestätigt hat:

Keine molekulare Anordnung der Kohlenstoffatome verursacht selective Absorption, wenn nicht jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen in der Art verbunden ist, wie in dem Benzol.

Die einfache Verbindung von Kohlenstoff mit Stickstoff bedingt keine auswählende Absorption ultravioletter Strahlen.

Wenn in dem Benzol- oder Naphtalinkern ein Stickstoffatom für ein Kohlenstoffatom substituirt wird, so bleibt die selective Absorption erhalten.

Isomere Verbindungen (die drei Xylole) zeigen deutlich verschiedene Absorptionserscheinungen.

Die Absorptionscurve der Basen ist verschieden von derjenigen ihrer Hydrochloride.

Wenn die Condensation des Kohlenstoffs oder Stickstoffs in dem Molekül eines Benzolderivates oder einer tertiären Base durch Addition je eines Wasserstoffatoms an jedes Kohlenstoff- oder Stickstoffatom modificirt wird, so wird das auswählende Absorptionsvermögen vernichtet.

Wenn die Condensation der Kohlenstoffatome in dem Chinolinmolekül durch die Vereinigung desselben mit vier Wasserstoffatomen verändert wird, so wird die Intensität der selectiven Absorption verringert, aber nicht zerstört.

Moleküle, die aus verschiedenartigen Bestandtheilen zusammengesetzt sind, schwingen als Ganzes, und die Grundschwingungen derselben erzeugen secundäre Schwingungen, welche in keiner erkennbaren Beziehung zu den chemischen Bestandtheilen des Moleküls stehen. Horstmann.

Ueber die Neutralisation aromatischer Säuren von Berthelot (*Compt. rend.* **101**, 685). Die Mellitsäure, $C_{12}H_6O_{12}$, ist nach ihrer Neutralisationswärme (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 522) deutlich sechsbasisch. Von den sechs Molekülen NaOH, die successive zu einer Lösung der Säure gesetzt wurden, entwickelte das erste 14.8 und das letzte noch 12.6 Cal. Die Lösungswärme ist positiv, = 3.6 Cal. — Die dreibasische Meconsäure verhält sich sehr ähnlich der Phosphorsäure; sie erscheint nach ihrer Neutralisationswärme nur als zweibasische Säure mit gleichzeitiger Phenolfunction. Die Lösungswärme ist für $C_7H_4O_7 + 3H_2O$ —9.1 Cal. Die Acrylessigsäure endlich erscheint einbasisch. Horstmann.

Ueber verschiedene Phenole von Berthelot (*Compt. rend.* **101**, 687). Auch diese Mittheilung bewegt sich in demselben Gedankengange wie mehrere vorangehende. Es genügt hier anzuführen, dass die Neutralisationswärme von Para- und Ortho-Kresol, von Thymol, von α- und β-Naphtol und endlich von Alizarin bestimmt wurde. Letzteres verhält sich nur wie ein einwerthiges Phenol. — Ausserdem wurde die Bildungswärme des Chinhydrons aus Chinon und Hydrochinon gemessen; sie beträgt, für die krystallisirten Verbindungen berechnet, 9.0 Cal. Horstmann.

Ueber die Elektrolyse der Salze von Ad. Renard (*Compt. rend.* **101**, 747). Die Versuche des Verfassers bestätigen auf indirectem Wege das Resultat Bouty's (*Ann. chim. phys.* Ser. 6, III, 433), dass bei sehr grosser Verdünnung die Leitungsfähigkeit der Salzlösungen, welche äquivalente Mengen enthalten, gleich gross ist. Horstmann.

Elektrochemische Studien. III. Abhandlung: Ueber den Einfluss der Zusammensetzung und Constitution der Säuren auf ihre elektrische Leitungsfähigkeit von Wilh. Ostwald (*Journ. pr. Chem.* N. F. XXXII, 300—374). Der Inhalt dieser umfangreichen Abhandlung ist durch den Titel deutlich gekennzeichnet, wenn man sich erinnert, dass die elektrische Leitungsfähigkeit der Säuren mit den sonstigen Aeusserungen ihrer Affinität in engstem Zusammenhange steht (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 459, XVIII, Ref. 96 und 488). Die Messungen erstrecken sich über nahe 120 Säuren der verschiedensten Art, und fast auf jeder Seite finden sich interessante Beobachtungen und Bemerkungen. Ein Auszug scheint daher unthunlich; wer sich für den Gegenstand interessirt, muss auf das Original verwiesen werden. Doch sei hier auf die Bitte des Verfassers an die Fachgenossen um Zuwendung geeigneter Präparate für weitere Untersuchungen (meist genügen schon 0.2—0.3 g) aufmerksam gemacht.

Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann. IV. Abhandlung: Ueber den Wärmewerth der Säuren der Fettsäurereihe von F. Stohmann und P. Rodatz. V. Abhandlung: Ueber die thermochemischen Beziehungen der Säuren und Alkohole der Fettsäurereihe von F. Stohmann (*Journ. pr. Chem.* N. F. XXXII, 407—420). Nach der Stohmann'schen Methode (Verbrennung mit Kaliumchlorat) wurde die Verbrennungswärme der Silbersalze einiger Fettsäuren ermittelt und daraus mittelst einer empirischen Correction die Verbrennungswärme der freien Säuren berechnet. Die erhaltenen Werthe steigen von der Essigsäure mit 213.293 bis zur Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, mit 2064.589 Cal. und weiter im festen Zustande bis zur Palmitinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, mit sehr regelmässigen Differenzen an, die im Mittel 154.275 betragen (vergl. oben). An diese Reihe schliesst sich noch die Ameisensäure mit 60.193 Cal. nach Thomsen's Bestimmung befriedigend an, während Berthelot's Angabe (ca. 70 Cal.) zu hoch erscheint.

In der Reihe der homologen Alkohole scheint nach der Zusammenstellung älterer Bestimmungen in der zweiten Mittheilung die Differenz der Verbrennungswärmen etwas grösser zu sein, nämlich 156.097 im Mittel. Berücksichtigt man diesen Umstand, so ergiebt sich durch Vergleichen der Verbrennungswärmen entsprechender Säuren und Alkohole, dass der Austausch von H_2 gegen O eine ziemlich constante Zunahme der Verbrennungswärmen von 107.654 Cal. im Mittel bedingt.

Horstmann.

Ueber das Leitungsvermögen einiger Elektrolyte in äusserst verdünnter Lösung von Fr. Kohlrausch (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XXVI, 161—226). Von den Resultaten dieser ausgedehnten

Arbeit, deren Gegenstand augenblicklich besonderes Interesse für die theoretische Chemie hat, möge hier folgendes hervorgehoben sein: Das specifische moleculare Leitungsvermögen der neutralen Salze nähert sich bei äusserster Verdünnung einem Grenzwerthe, der in allen Fällen von gleicher Grössenordnung, aber nicht genau gleichgross ist (im Widerspruch mit Bouty und Renard, vergl. das Ref. weiter oben). Ebenso übt die Temperatur auf das Leitungsvermögen der verdünnten Lösungen einen nahe gleichen Einfluss aus, während die Temperaturcoëfficienten bei stärkeren Concentrationen sehr verschieden sind. Bei wachsender Concentration nimmt das specifische Leitungsvermögen ohne Ausnahme ab; verschiedene Salze unterscheiden sich aber wesentlich in der Grösse der Abnahme. Ob die Salze mit Krystallwasser fest werden oder nicht, scheint auf das Leitungsvermögen in Lösung keinen Einfluss zu haben.

Das Leitungsvermögen der Lösungen alkalischer oder saurer Stoffe unterscheidet sich sehr charakteristisch von dem der neutralen Salze; dasselbe beginnt mit einem kleinen Werth, welcher erst zunimmt, ein Maximum erreicht und dann wieder abnimmt. Die Frage, ob an dieser Erscheinung die unvermeidlichen Unreinigkeiten des Wassers Schuld sind, wie man vermuthet hat, liess sich noch nicht endgiltig entscheiden.

Das Leitungsvermögen derjenigen Stoffe, deren concentrirte Lösungen verhältnissmässig schlecht leiten, wie Essigsäure oder Ammoniak, steigt bei der Verdünnung rasch an und erreicht schliesslich Werthe von derselben Ordnung wie bei den guten Leitern (vergl. auch Ostwald, *diese Berichte* XVIII, Ref. 488).

Die Frage nach der Mitwirkung des Wassers bei der Elektrolyse verdünnter Lösungen wird eingehend diskutirt, jedoch nicht entscheidend beantwortet. — Das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Jonen bewährt sich an dem jetzigen gleichmässigen und besseren Beobachtungsmaterial noch besser als früher. — Bezüglich aller Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden. Horstmann.

Ueber die elektrische Leitungsfähigkeit der Mischungen von Aethylalkohol mit Aethyläther von E. W. R. Pfeiffer (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XXVI, 226). Die Leitungsfähigkeit der Mischungen fällt stetig mit dem Gehalte an dem schlecht leitenden Aether.

Horstmann.

Die Zerlegung der Kohlensäure durch den elektrischen Funken von Harold B. Dixon und Hubert F. Lowe (*Chem. Soc.* 1885, 571—576). Frühere Versuche Dixon's haben gezeigt, dass in einem über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Gemenge von Sauerstoff und Kohlenoxyd durch den elektrischen Funken keine Ex-

plosion hervorgerufen werde (*diese Berichte* XVIII, Ref. 360). Kohlensäure über Phosphorsäureanhydrid getrocknet wurde in einem Eudiometer der fortgesetzten Einwirkung von Inductionsfunken ausgesetzt. Die Zerlegung wechselte ihrer Grösse nach, ohne eine feste Grenze zu erreichen; der Maximalbetrag war etwa 45 pCt. unter 100 mm Druck. Als die Funken durch ein trockenes Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff schlugen, fand allmählich theilweise Verbindung statt, aber eine feste Grenze wurde gleichfalls nicht erreicht. Als die Entfernungen, welche die Funken zu durchschlagen hatten, von $1^1/_2$—6 mm wechselten, ergab sich, dass die kürzeren Funken von grösserer Zersetzung begleitet waren. Nachdem bei einem Versuche die Funken 25 Stunden zwischen Platindrähten durch das Gasgemenge übergesprungen waren, zeigte sich ein beträchtlicher schwarzer Beschlag in der Röhre von verflüchtigtem Platin und die Platindrähte waren 0,3 mm weiter auseinander. Diese Vergrösserung der Entfernung hatte eine Verminderung des Volumens der zersetzten Kohlensäure zur Folge. Bei verschiedenem Drucke war der höhere Druck von geringerer Zersetzung begleitet. Dasselbe wurde gefunden, als zwei Eudiometer in der Art miteinander verbunden wurden, dass ein Funke durch beide hindurchging. Die Zersetzung hielt in beiden gleichen Schritt, wenn das Gas unter gleichem Drucke stand; war der Druck in beiden verschieden, so nahm die Zersetzung in dem mit geringem Drucke einen rascheren Fortgang. Wurden in die eine Röhre 100 Vol. trockener Kohlensäure, in die andere 150 Vol. eines trockenen Gemenges von Kohlenoxyd und Sauerstoff eingeführt, und liess man durch beide die Funken desselben Apparates schlagen, so erfuhr das Volum der Kohlensäure eine Zunahme, das des Gemenges von Kohlenoxyd und Sauerstoff eine Abnahme, bis dieselben nach einigen Stunden bei demselben Drucke gleich wurden. Bei fortgesetztem Durchschlagen der Funken erfuhren die beiden Volumina gleiche Aenderung, bald in dem einen, bald in dem anderem Sinne, je nachdem die Natur des Funkens wechselte. Eine Spirale von feinem Platindraht wurde in trockener Kohlensäure durch einen Strom zur Weissgluth erhitzt, wobei keine Volumänderung zu bemerken war. Da nach Deville Kohlensäure in Berührung mit weissglühendem Platin theilweise Zersetzung erfährt, so musste man schliessen, dass unter den Versuchsbedingungen dissociirtes Kohlenoxyd und Sauerstoff sich vollständig wieder vereinigen. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung. Als in dem wohlgetrockneten Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff der Platindraht, der auch von etwa occludirtem Wasserstoff sorgfältig befreit war, auf Rothgluth erhitzt wurde, leuchtete er sofort intensiv auf, und nach einigen Minuten war die Vereinigung vollständig geschehen, ohne dass um den Platindraht eine Flamme sichtbar geworden wäre. Schertel.

Eine Methode zur Erzeugung constanter Temperaturen von W. Ramsay und Sidney Young (*Chem. Soc.* 1885, 640—657). Da die Siedetemperaturen reiner Substanzen bei constantem Drucke als constant betrachtet werden können, so bietet das Erhitzen im Dampfe siedender Flüssigkeiten ein Mittel zur Erreichung constanter Temperaturen. Um dieses Mittel häufigerer Anwendung fähig zu machen, haben die Verfasser zu den bereits durch Regnault bestimmten Dampfspannungen des Schwefelkohlenstoffes, Alkohols und Quecksilbers noch die Dampfspannungen folgender Substanzen bei verschiedenen Drucken genau bestimmt: Monochlorbenzol (Sdp. 132°), Monobrombenzol (Sdp. 155°), Anilin (Sdp. 184°), salicylsaures Methyloxyd (Sdp. 222°), Monobromnaphtalin (Sdp. 280°). Es bedarf einer nicht unbeträchtlichen Aenderung des Druckes, um eine merkliche Veränderung des Siedepunktes hervorzurufen. Brombenzol siedet unter 750.7 mm Druck bei 155.64°; bei dieser Temperatur beträgt die Spannung des Anilindampfes 337 mm und eine Aenderung um 1° entspricht einer Druckänderung von 10.5 mm. Da es keine Schwierigkeit macht, den Druck um 0.5 mm zu ändern, so kann man Temperaturunterschiede von 0.05° erzeugen. — Die Abhandlung giebt die genaue Beschreibung der Untersuchungsmethoden und die Dampfspannungen von Grad zu Grad. Schertel.

Reaction von Baryumsulfat und Natriumcarbonat unter Einwirkung von Druck von W. Spring (*Bull. Soc. Chim. de Paris* XLIV, 167). Ein inniges Gemenge von gefälltem Baryumsulfat und drei Theilen Natriumcarbonat, beide Salze rein und scharf getrocknet, wurde einem Drucke von etwa 6000 Atmosphären ausgesetzt. Wirkte der Druck nur einmal und während weniger Augenblicke, so fanden sich 0.94 pCt. des ursprünglich vorhandenen Baryumsulfates in Carbonat verwandelt. Durch wiederholten Druck nahm die Menge des Baryumcarbonates zu und stieg nach dreimaliger Compression, nach deren jeder der gepresste Cylinder wieder pulverisirt wurde, auf 4.78 pCt., nach sechsmaliger auf 8.99 pCt. kohlensauren Baryt. Ueberlässt man die gepressten Cylinder sich selbst, so nimmt die Menge Baryumcarbonats in denselben zu, bis nach etwa vierzehn Tagen Stillstand eintritt. In dieser Frist waren nach einmaliger Compression vorhandene 0.94 pCt. Baryumcarbonat auf 3.94 pCt., nach dreimaliger Compression vorhandene 4.78 pCt. auf 9.01 pCt., nach sechsmaliger Compression vorhandene 8.99 pCt. auf 10.89 pCt. angewachsen. Es scheint also eine Diffusion in der starren Substanz stattzufinden. In der nicht comprimirten ursprünglichen Mischung der beiden Salze war nach 37 Tagen die Menge Baryumcarbonat noch so gering, dass eine quantitative Bestimmung nicht möglich war. Wurden die comprimirten Cylinder mehrere Stunden einer Temperatur von 120° ausgesetzt, so

fand man in denselben weniger Baryumcarbonat, als vor der Erwärmung (7.07 pCt. statt 9.01 pCt. und 9.89 pCt. statt 10.89 pCt.). Es ist also nicht die Wärme, welche die Umsetzung bei der Compression verursacht. Schertel.

Ueber die Bestimmung der Löslichkeit einiger Salze in Wasser bei verschiedenen Temperaturen von G. Adolf Raupenstrauch (*Monatsh. f. Chem.* 6, 563—591). Um für die betreffende Temperatur vollkommen gesättigte Lösungen zu erhalten, hat Verfasser das Lösungsmittel mit dem zu lösenden Salz mittelst eines Gasmotors durchgeschüttelt und zwar entweder, indem er Lösungsmittel mit überschüssigem Salz von niedrigerer Temperatur auf die gewünschte Temperatur erhitzte (Erwärmungsmethode), oder indem er eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung auf die gewünschte erkalten liess (Abkühlungsmethode). In beiden Fällen gab $1^1/_2$stündiges Schütteln die gleiche Löslichkeitszahl (= Gewichtstheile Salz, welche 100 Theile Wasser sättigen). Genauere Beschreibung des Verfahrens siehe im Original. Verfasser hat aus seinen Beobachtungen folgende Formeln für die Löslichkeitszahl abgeleitet. Chlornatrium: $35.575 + 0.0088588 (t - 0.5) + 0.00027955 (t - 0.5)^2$. Calciumsulfat für $0 - 38^0$: $0.1771 + 0.00187162 (t - 0.8) - 0.0000247095 (t - 0.8)^2$); von ca. 38^0 weiter: $0.2117 - 0.000192371 (t - 38.8) - 0.0000100029 (t - 38.8)^2$. Silberacetat: $0.7307 + 0.0150139 (t - 0.6) + 0.000022736 (t - 0.6)^2 + 0.00000090101 (t - 0.6)^3$. Silberpropionat: $0.5238 + 0.0171938 (t + 0.7) - 0.00007646 (t - 0.7)^2 + 0.0000012501 (t - 0.7)^3$. Silberbutyrat: $0.3660 + 0.00515752 (t + 0.6) + 0.0000498771 (t - 0.6)^2$. Silberisobutyrat: $0.8008 + 0.00757805 (t + 0.6) + 0.000020289 (t - 0.6)^2 + 0.000000734379 (t - 0.6)^3$. Eine dem Original beigegebene Tafel zeigt die Löslichkeitslinien der genannten Silbersalze und des Calciumsulfats. Gabriel.

Ueber den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenoxyds sowie der atmosphärischen Luft als Kältemittel von K. Olszewski (*Monatsh. f. Chem.* 6, 493—494). In Hinblick auf Wroblewsky's Publikationen (vgl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 311 ff.) weist Verfasser zur Wahrung der Priorität auf seine früheren Arbeiten (vgl. ebend. 312 und frühere Jahrgänge) hin. Gabriel.

Untersuchungen über die chemischen Wirkungen des Lichtes von J. M. Eder (*Monatsh. f. Chem.* 6, 495—505). Durch Wirkung des Lichtes treten u. A. folgende Zersetzungen ein: Ferridcyankalium giebt (noch schneller bei Gegenwart von Zucker oder Oxalaten) Ferrocyankalium, lösliches Berlinerblau und Blausäure. Ferricyammonium und besonders Nitroprussidnatrium sind noch leichter zersetzlich als Ferrocyankalium. (Ueber Mischungen und andere Eisenverbindungen

siehe im Original.) — Natriumkupferoxalat ist lichtempfindlich, ebenso Fehling'sche Lösung, deren Zersetzlichkeit im Finstern mit der Verdünnung sinkt. — Indigblauschwefelsaures Natron ist sehr lichtbeständig, weniger bei Gegenwart von Soda und Ammonoxalat, noch weniger, wenn Traubenzucker zugegen: doch wirkt letzterenfalls auch die Wärme mit. — Reine Molybdänsäure wird nicht am Licht, dagegen bei Gegenwart von Zucker auch im Dunkeln gebläut. — Die Zersetzung von Chlorwasser, Bromwasser und Jodtinctur wird durch Belichtung und die Zersetzung von Chlor- und Bromwasser sowohl im Licht wie im Dunkeln durch Wein- und Citronensäure beschleunigt. — Alkohol beschleunigt die Reduction des Bichromates und zwar sinkt sie mit steigendem Wassergehalt. — Quecksilberjodür schwärzt sich rasch im Sonnenlicht auch bei Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit, indem sich Quecksilber und vielleicht Quecksilberjodürjodid Hg_4J_6 bildet.

Gabriel.

Ueber die Isomerie der Lösungen von W. Alexejew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1) 46—51). Isomere Lösungen unterscheiden sich nicht nur durch ihre verschiedene Zersetzbarkeit, sondern auch durch ihre Bildungsweise. Lösungen fester Körper werden bei der Sättigungstemperatur erhalten, während Lösungen, die eine flüssige Substanz enthalten, immer bei solchen Temperaturen erhalten werden, welche die der Sättigung übersteigen (zuweilen um 30°). Die Umwandlung ersterer Lösungen in die letzteren stellt die Erscheinung dar, die der Regel von van't Hoff unterworfen ist und durch das Vorhandensein eines Uebergangspunktes charakterisirt ist. Für eine 5.9procentige Salicylsäure-Lösung z. B. liegt dieser Uebergangspunkt bei $98^1/_4$. Diese Temperatur ist der Uebergangspunkt im Gleichgewicht:

Normale Lösung ⇄ Uebersättigte Lösung
mit 5.9 pCt. Salicylsäure ⇄ von derselben Zusammensetzung.

Im Allgemeinen liegt der Uebergangspunkt desto höher, je concentrirter die Lösung ist. Es liegt hier eben eine vollständige Analogie mit der Ueberabkühlung des Wassers vor, indem übersättigte Lösungen ganz auf dieselbe Weise bis zu einer bestimmten Temperatur abgekühlt werden können, wie Wasser unter den Gefrierpunkt. (Die Arbeit wird fortgesetzt.)

Jawein.

Ueber die gegenseitige Löslichkeit des secundären Butylalkohols und des Wassers von W. Alexejew (*Protok. Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1) 281). Diese beiden Flüssigkeiten vermischen sich beim Erwärmen bis auf 107°. Die Löslichkeit nimmt bis zu 5° zu und nimmt dann bei weiterer Abkühlung wieder ab. Die diese Erscheinungen ausdrückende Curve entspricht der die Lös-

lichkeit des Natriumsulfats anzeigenden. Die Zusammensetzung des Butylalkohol-Hydrats muss, nach Alexejew, der Formel $C_4H_{10}O + H_2O$ entsprechen. Jawein.

Ueber die gegenseitige Löslichkeit der Metalle von W. Alexejew (*Protok. Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1) 282). Alles die Lösungen von Flüssigkeiten Betreffende findet seine Gültigkeit auch hinsichtlich der von geschmolzenen Metallen gebildeten Lösungen. Die Erscheinung der gegenseitigen Löslichkeit zeigen viele Metalle, z. B. Zink und Blei, Wismuth und Silber. Die in dieser Richtung unternommene Untersuchung der Lösungen wird fortgesetzt. Jawein.

Zur Kenntniss des Jodstickstoffs von F. Raschig (*Ann.* 230, 212—221). Da nach den bisherigen Angaben die Existenzfähigkeit von NJ_3, NHJ_2 und NH_2J resp. von Verbindungen dieser Körper unter sich oder mit Ammoniak anzunehmen war, brachte Verfasser bestimmte Mengen Salmiak- und Jodkaliumlösung zusammen und tropfte die zur Befreiung des Ammoniaks und Bindung des bei der Reaction auftretenden Jodwasserstoffs gerade nöthige Menge Natronlauge hinzu: der sofort ausfallende schwarze Niederschlag wird schleunigst unter Druck abfiltrirt, mit kaltem Wasser 6—10mal gewaschen, sogleich in Salzsäure gelöst und nach Bunsen (*Ann.* 84, 1) analysirt. Bei Anwendung von $NH_4Cl + 6$ (oder 9) $J + NaOH$ entstand kein Trijodamin NJ_3, sondern Dijodamin NHJ_2, welches auch aus $NH_4Cl + 4J + 3NaOH$ erhältlich war. $NH_4Cl + 2J + NaOH$ geben kein Monojodamin, sondern das weniger leicht als das Dijodamin zersetzliche Sesquijodamin $NH_3 . NJ_3$, welches auch bei Behandlung von Jodjodkaliumlösung mit viel concentrirter Ammoniaklösung, ferner aus einer Jodlösung in Königswasser mit Ammoniak, und aus alkoholischer Jodlösung mit alkoholischem Ammoniak (Bunsen) sowohl wie mit wässrigem entsteht. (Aus Methylaminchlorhydrat erhält man, man mag die Mengenverhältnisse abändern wie man will, nur Würtz's Dijodmethylamin.) Die von einander abweichenden Resultate verschiedener Forscher müssen durch die leichte Zersetzlichkeit der Präparate erklärt werden; Verfasser beendete daher das Auswaschen der letzteren in höchstens 2 Minuten. Durch längere Berührung mit Wasser tritt nicht blos Zerfall in Jod, Stickstoff, Ammoniumjodid- und -jodat ein, sondern es wird Ammoniak, unter Umständen die Gesammtmenge desselben, eliminirt. Die Grösse des Ammoniakverlustes hängt auch von der Darstellungsart ab. Jodstickstoff wird durch Cyankaliumlösung (1 Mol. pro 1 At. Jod) wie folgt zerlegt: $NJ_3 + 3KCy + 3H_2O = NH_3 + 3KOH + 3JCy$ und setzt sich mit Rhodankalium folgendermaassen um: $3KCyS + 4NH_3 + 15H_2O = 4NH_3 + 3KOH + H_2SO_4 + 9HJ + 3JCy$. Mischt man Jodsäure und Salzsäure

(wobei Chlorjod und Chlor entsteht), so giebt die Lösung mit Ammoniak nur dann Jodstickstoff, wenn aus der Lösung das Chlor entwichen ist. Der aus Jodlösungen dargestellte, nur trocken explodirende Jodstickstoff ist verschieden von dem aus trockenem Jod bereiteten Präparat: letzteres detonirt schon partiell mit Wasser und mit Salzsäure, ist nur bei Gegenwart von Ammoniak haltbar und die Frage nach seiner Zusammensetzung eine noch offene (vgl. Raschig unter Referaten über organ. Chemie). Gabriel.

Ueber die Nichtexistenz gasförmiger salpetriger Säure von William Ramsay und J. Tudor Cundall (*Chem. Soc.* 1885, 672 bis 678). Die Verfasser wenden sich gegen die Angriffe Lunge's (*diese Berichte* XVIII, 1376) auf ihre frühere Publication (*diese Berichte* XVIII, Ref. 315). Zur Stütze ihrer Behauptung, dass salpetrige Säure im gasförmigen Zustande nicht bestehe, haben sie folgenden Versuch ausgeführt. Eine etwa 600 mm lange und 10 mm weite Glasröhre wurde an einem Ende verschlossen und dabei so dünn ausgeblasen, dass sie an dieser Stelle durch leichten Stoss zerbrochen werden konnte. Diese Röhre wurde mit trockenem Quecksilber gefüllt, und in einen Quecksilbertrog umgestürzt. Eine andere, etwa 15 mm weite und 560 mm lange Röhre wurde an dem einen Ende soweit ausgezogen, dass sie leicht mit dem Löthrohre zugeschmolzen werden konnte. In der weiteren Röhre war eine kleine zugeschmolzene Glaskugel mit langer dünner Capillare angebracht, welche reine Untersalpetersäure enthielt, die zuvor über Phosphorsäureanhydrid destillirt war. Die weitere Röhre wurde vorsichtig über die engere gestülpt, so dass die Kugel in dem Zwischenraume zwischen beiden eingeklemmt war. Der ausgezogene Theil der weiteren Röhre wurde nun mit der Luftpumpe verbunden; sobald die Luft entfernt war, stieg das Quecksilber in die Verengung der weiteren Röhre, deren unteres Ende gleichfalls in das Quecksilber des Troges tauchte, hinauf. Hierauf wurde der verengerte Theil abgeschmolzen und durch Bewegung der inneren Röhre die Capillare der Kugel abgebrochen. Die Untersalpetersäure verwandelte sich in Gas und das Quecksilber zwischen beiden Röhren fiel. Durch wasserfreie Phosphorsäure getrocknetes Stickoxydgas wurde nun in die innere Röhre eingeführt, bis das Quecksilber in beiden Röhren gleich hoch stand. Durch einen Druck mit der weiteren Röhre wurde nun das obere Ende der inneren leicht zerbrochen. Bei der Mischung der beiden Gase trat keine Veränderung des Quecksilberspiegels ein; durch Verbindung von NO_2 und NO hätte eine Contraction auf die Hälfte des Volumens, durch eine Reaction zwischen $N_2O_4 + 2NO$ eine Contraction von drei Volumen zu zwei eintreten müssen. — Als nun das obere Ende der Röhren mit einer Kältemischung umgeben wurde, bildete sich an der Wand der äusseren

eine tief blaue Flüssigkeit, welche herabfliessend an den wärmeren Stellen sich sofort in rothes Gas verwandelte. Nachdem die Kältemischung entfernt und die Röhre mehrere Stunden sich selbst überlassen war, hatte das Quecksilber nahezu seinen früheren Stand eingenommen, die gesammte Contraction, welche das ursprüngliche Gasvolum erlitten, betrug etwa 2 pCt. Diese Contraction wird der Einwirkung des Gases auf das Quecksilber zugeschrieben, welches während des durch die Abkühlung verursachten Steigens dem Angriffe des Gases stets neue Oberfläche darbietet. — (Nach der von Divers und Tetsukichi und Shimidzu beobachteten Reaction flüssiger Untersalpetersäure auf Quecksilber: $NO.ONO_2 + Hg = HgNO_3 + NO$ kann eine Aenderung des Volumens nicht eintreten; siehe auch Lunge a. a. O. d. Ref.) — In einem weiteren Versuche wurde das Gas, welches aus der Einwirkung von Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.3 auf arsenige Säure bei 70° C. entsteht, condensirt, von der dunkelblauen Flüssigkeit der zuerst übergehende Antheil in einem geräumigen, luftleer gemachten Glasballon von bekanntem Inhalt übertreten gelassen und die Dampfdichte bei gewöhnlicher Temperatur durch Wägung bestimmt. Hierauf liess man den Inhalt des Ballons durch Schwefelsäure absorbiren und analysirte die Lösung mit dem Nitrometer. Die Zusammensetzung des Gases wurde wie N_2O_3, die Dampfdichte bei 18.2° und 759.2 mm Druck = 22.35 gefunden, während sich nach W. Gibbs' Formel die theoretische Dichte eines Gemenges von $NO_2 + N_2O_4$ mit NO in dem der obigen Analyse entsprechendem Verhältnisse unter gleichem Drucke und Temperatur zu 23.42 berechnet. Die Menge N_2O_3, welche einem Gemische von $NO + NO_2$ zugeführt werden müsste, um die Dichte desselben auf 22.35 zu bringen, berechnet sich auf 17.63 pCt.; nur dieser geringe Betrag könnte der Dissociation bei der Verflüchtigung entgangen sein, während Lunge behauptet, dass salpetrige Säure beim Verflüchtigen nur geringe Zersetzung erleide. Die Verfasser ziehen jedoch vor, zu glauben, dass das hohe specifische Gewicht der Anwesenheit von N_2O_4 und nicht von N_2O_3 zugeschrieben werden müsse. Schertel.

Die Feuchtigkeitsmenge, welche Schwefelsäure unabsorbirt in Gasen zurücklässt von Edward Morley (*Americ. Journ. of Science* (3) XXX, 140—146). Zur Bestimmung der durch Schwefelsäure den Gasen nicht entzogenen Feuchtigkeit wurde folgendes Verfahren gewählt. An einen Liebig'schen Kaliapparat wurde noch eine Kugel angeschmolzen, welche mit dem Apparate durch eine Capillarröhre von sehr geringem Durchmesser verbunden war. In die angeschmolzene Kugel wurde Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1.70 gegeben, aus welcher durchstreichende Luft eine geringe Menge Wasserdampf fortnahm. Der Kaliapparat wurde mit Schwefelsäure vom

specifischen Gewicht 1.8381 bei 18° C. gefüllt. Während des Versuches wurde in dem Kaliapparate ein partielles Vacuum hervorgebracht (durch ein luftdichtes, etwa 54 L fassendes Reservoir, in welchem der Druck auf einen beliebigen Bruchtheil des Barometerdruckes reducirt wurde). Die mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Kugel stand in Verbindung mit Luft von Atmosphärendruck, welche durch Schwefelsäure, soweit als durch diesen Körper überhaupt geschehen konnte, ausgetrocknet war. Trat nun getrocknete Luft in die erste Kugel mit verdünnter Säure ein, so nahm sie Feuchtigkeit auf; wenn sie die Capillare passirt hatte, wurde sie ausgedehnt — etwa auf das zehnfache — und von neuem Schwefelsäuretrocken gemacht. Das Trocknen eines Gases heisst aber nichts anderes, als die Dampfspannung des begleitenden Wasserdampfes auf eine bestimmte Grösse zu reduciren. Ein Liter durch Schwefelsäure getrocknete Luft enthält nach Regnault Wasser von einer gewissen Spannung, gleichviel, wie gross auch der Atmosphärendruck sein möge. Das durch Ausdehnung verzehnfachte Volumen Luft wird also auch zehnmal mehr Feuchtigkeit aus dem Apparate fortführen, als es fortgeführt hat. Die Menge der in die angeschmolzene Kugel eintretenden Luft und die Ausdehnung, welche dieselbe im Kaliapparate erfährt, lässt sich berechnen aus dem Unterschied des Druckes in dem Reservoire bei Beginn und Ende eines Versuches. Hieraus und aus dem Gewichtsverlust, welchen der Kugelapparat erleidet, ergiebt sich die Menge des im getrockneten Gase verbleibenden Wasserdampfes. Um die Wägung des Kugelapparates genau genug zu machen, um Differenzen von wenigen Zehntelmilligrammen mit Sicherheit zu bestimmen, wurde alle gebotene Vorsicht mit peinlicher Sorgfalt beobachtet. — Da Mathesius (*diese Berichte* XVII, Ref. 445) beobachtet haben wollte, dass Schwefelsäure von 1.84 specifischem Gewichte erhebliche Substanzmengen an die durchstreichende Luft abgebe, so wurde der absolute Betrag des abgegebenen Schwefelsäureanhydrides mit einer besonders dargestellten reinen Säure von 1.8394 bei 16.8° bestimmt und gefunden, dass 6800 L Luft, nachdem sie eine Winkler'sche Absorptionschlange mit Schwefelsäure und dann ein 2 m langes leeres Rohr mit einem Pfropfen von Glaswolle passirt hatten, in einer mit Wasser gefüllten Absorptionsschlange nur 3.1 mg Schwefelsäure abgaben, dass also 1 L Luft 0.0004 mg, in einem anderen Versuche nur 0.0003 mg Schwefelsäureanhydrid aufgenommen hatte. — Unter Berücksichtigung dieser Grösse ergab sich, dass die Menge Feuchtigkeit, welche concentrirte Schwefelsäure in einem langsamen Luftstrom unabsorbirt zurücklässt, etwa 0.0020—0.0022 mg im Liter betrage. Schortel.

Ueber die Vorgänge in den Schwefelsäurekammern von P. Naef (*Chem. Ind.* 1885, p. 285—290). Der Verfasser hat früher gemeinschaftlich mit Lunge veröffentlichte Versuche über diesen

Gegenstand (*diese Berichte* XVIII, Ref. 100) in Fabriken mit andern Kammersystemen (Sullivan und Comp., Widness) fortgesetzt und im Hauptresultat völlige Uebereinstimmung mit dem früher gefundenen erhalten, nämlich dass der Schwefligsäuregehalt der Gase im ersten Theile einer Kammer sehr stark abnimmt, im zweiten sich aber nur wenig ändert. Diese durch Gasanalysen festgestellte Thatsache wurde auch durch Messung der in verschiedenen Theilen der Kammer niedergeschlagenen Schwefelsäuremengen controllirt. In einem in der Nähe des Einganges aufgestellten Tisch zum Aufsammeln der Säure setzte sich ungefähr doppelt soviel Säure ab, als in der Mitte und am Ende der Kammer. Die Säuremessungen in der Mitte und am Ende der Kammer gaben nahezu gleiche Resultate. Diese scheinbar widersprechenden Resultate von Gasanalyse und Säuremessung erklären sich bei der Annahme, dass beim Bleikammerprocess zuerst die Umwandlung von schwefliger Säure in nebelförmig vertheilte Schwefelsäure und erst dann eine Zeit brauchende Umwandlung letzterer in Tropfenform statt fand, wobei die Oberflächenwirkung des Sammeltisches einen grossen Einfluss hat, so dass also die Methode der Säuremessung nur über die physikalische Umwandlung der Schwefelsäure in die flüssige Form Aufschluss giebt, für das Studium des Fortschreitens der chemischen Reaction aber werthlos ist. Verfasser knüpft hieran Betrachtungen über den möglichen Einfluss der Gegenwart dieses Schwefelsäurenebels auf die Dauer der Oxydation der schwefligen Säure und die eventuellen Vortheile einer rascheren Condensation der gebildeten Schwefelsäure, wie sie im Thiess'schen Verfahren stattfindet.

Wtn.

Einwirkung der directen Sonnenstrahlen auf Salpetersäure und Schwefelkohlenstoff, welche in einer Röhre eingeschlossen sind von M. Tiffereau (*Bull. Soc. Chim. de Paris* XLIV, 109). Wird ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzener Röhre der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, so bildet sich Untersalpetersäure, die sich zur blaugrünen Flüssigkeit verdichtet. Nach 20—30 Tagen treten Krystalle auf, über deren Zusammensetzung der Verfasser nichts bestimmtes anzugeben vermag, und welche allmälich flüssigen und krystallischen Endproducten Platz machen, deren Untersuchung der Verfasser noch nicht begonnen hat. —

Schertel.

Ueber die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf unterschwefligsaures Natron von M. Hönig (*Monatsh. f. Chem.* 6, 492). Im Hinblick auf M. Gläser's Publication (*diese Berichte* XVIII, Ref. 372[1])) constatirt Verfasser, dass er in Gemeinschaft mit Zatzek

[1]) A. a. O. lies Hönig statt König.

die Einwirkung von Permanganat auf Natriumhyposulfit in neutraler und alkoholischer Lösung blos bei gewöhnlicher Temperatur studirt habe, und hält seine früheren Angaben durchaus aufrecht.

Gabriel.

Die Zerlegung des Didyms in seine Elemente von Carl Auer von Welsbach, (I) (*Monatsh. f. Chem.* 6, 477 — 491). Das angewandte Trennungsverfahren besteht in der mehrhundertfach vorgenommenen fractionirten Krystallisation der Lanthan- und Didymammoniumdoppelnitrate in stark salpetersaurer Lösung, wobei sich zunächst Lanthan abscheidet, und schliesslich Didym in seine Bestandtheile: Praseodym (Pr = 143.6) und Neodym (Nd = 140.8) zerfällt. Zur letzten Reinigung werden die nur schwer krystallisirenden Ammondoppelsalze in die entsprechenden Natriumverbindungen übergeführt. Die Absorptionsspectren der beiden neuen Elemente sind Theile des Didymspectrums: Mischt man beide in bestimmten Mengen zusammen, so tritt die Farbe der Lösung und das ursprüngliche Spectrum des Didyms auf. Das dem Didym eigenthümliche Emissionsspectrum gehört einem einzigen Körper an, dessen sämmtliche intensiven Absorptionsstreifen mit den Bändern der glühenden Erde zusammenfallen. Die Funkensprectren der neuen Elemente sind gewissermaassen Theile des Didymfunkenspectrums. Die Verbindungen des Prasodyms, welches dem Lanthan am nächsten steht, sind rein und intensiv lauchgrün, die des Neodyms, welches den Hauptbestandtheil des sogen. Didyms ausmacht, rein rosa oder amethystfarbig. Ersteres bildet ein dunkel-, fast schwarzbraunes, letzteres ein blaues Oxyd, R_2O_3; ersteres liefert ausserdem ein Superoxyd, R_4O_7 (?). Spectralzeichnungen der Elemente siehe im Original.

Gabriel.

Ueber die Absorptionserscheinungen in Zirkonen von Eduard Linnemann (*Monatsh. f. Chem.* 6, 531 — 586). An Dünnschliffen lässt sich beobachten, dass Zirkon in der That (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 459) von unzähligen Sprüngen durchsetzt ist und selbige mit brauner bis undurchsichtiger Masse ausgefüllt sind. Dünnschliffe aus einem Zirkone von Nordcarolina, vom Ural, von Ceylon und von Brewig zeigten eine der Wellenlänge 6540 entsprechende Absorptionslinie (Erbium). In gewissen Ceyloner Zirkonen (Jargonen) findet sich eine grössere Zahl von Absorptionen (u. A. Er, Di), in den violetten Ceylonzirkonen (Zirkondichroïten) die grösste Zahl von Absorptionen (u. A. Er, Di, Ter); dagegen weist der Ceyloner Zirkon, Hyacinth, nicht Absorptionslinien, sondern nur -bänder auf.

Gabriel.

Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle (III) von Bohustav Brauner (*Monatsh. f. Chem.* 6, 785 — 806). Verfasser findet durch Glühen des bei 440° entwässerten Ceroxydulsulfates das Atomgewicht

des Ceriums zu 140 . 2210 (für O = 16, S = 32.06) resp. zu 139 . 8707 (für O = 15.96, S = 31.98), was sehr gut mit Robinson's Zahlen 140 . 2593 resp. 139 . 9035 (*diese Berichte* XVII, Ref. 565) übereinstimmt. Verfasser giebt eine historische Uebersicht und Kritik der bisherigen Atomgewichtsbestimmungen des Ceriums und beschreibt ausführlich die eigenen Versuche. Gabriel.

Spirituslampen und Wasserbäder mit unveränderlichem Flüssigkeitsstande von C. Reinhardt (*Dingl. p. J.* (1885) 296, p. 402). Die Lampen stehen durch Gummischläuche mit einem grossen Spirituebehälter in Verbindung, der nach Art einer Mariotte'schen Flasche eingerichtet, sie stets bis zu einem bestimmten Niveau gefüllt erhält. Analog sind Wasserbäder mit constantem Niveau construirt. Die Apparate liefert C. Gerhardt, Bonn. wm.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Körper von D. Diakonow (*Protok. Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1), 283—284). Die unmittelbare Bestimmung der Verbrennungswärme vieler Körper im Kalorimeter bietet manche Schwierigkeiten, indem, trotz der Sauerstoff-Atmosphäre, dennoch Russ und Producte der trocknen Destillation entstehen und ein Rückstand zurückbleibt. Diese Unannehmlichkeiten werden nun beseitigt, wenn der zu verbrennende Körper mit Glycerin und feinem Asbest gemischt, verbrannt wird. Die Verbrennungswärme des Glycerins ist dank den Bestimmungen von W. Luginin genau bekannt und der Asbest dient als indifferenter Körper nur zur Vertheilung der Partikelchen der schwer brennbaren Substanzen. Zu einem Versuche werden gegen 0.7 g des aus gleichen Theilen von Glycerin und des zu untersuchenden Körpers bestehenden Gemenges in einem kleinen Porzellantiegel, auf dessen Boden sich der reine Asbest befindet, in das Calorimeter gebracht und dann mit Hülfe des elektrischen Stromes im Sauerstoffgas entzündet und verbrannt. Jawein.

Filtration schwer klärbarer Fluida von O. Pape (*Arch. Pharm.* (3) 23, 104—105). Zur Filtration von Syrupen, Säften etc. verfährt man derart, dass man etwa die Hälfte des zum Filter zu verwendenden Filtrirpapiers mit Wasser zu einem Brei anschlägt und die Masse auf einen Trichter bringt, dessen verengten Theil man mit einem Pfropfen entfetteter Watte verschliesst. Für einen Trichter bis 20 cm Durchmesser genügt eine Papierschicht von 3—4 cm Höhe. Soll das Verfahren zur Klärung weiniger, spirituoser oder wässeriger Pflanzenextrakte verwandt werden, so ist das anzuwendende Filtrirpapier mit dem betreffenden Auszuge zu einem Brei zu schlagen und wie oben angegeben weiter zu benutzen. Proskauer.

Organische Chemie.

Synthese eines Acetons mittelst eines Kohlenwasserstoffes der Acetylenreihe von A. Béhal (*Bull. Soc. Chim. de Paris* XLIV, 195—197). Oenanthyliden, aus Oenanthol dargestellt, wurde in Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt war, gelöst; die leicht gefärbte Lösung wurde mit dem zwanzigfachen Volum Wasser verdünnt und destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ein leichteres farbloses Oel von durchdringendem Geruche über, welches nach dem Trocknen über Chlorcalcium und wiederholter Rectification den Siedepunkt zwischen 145—150° hatte bei 759.2 mm Druck. Die Analyse führte zu der Formel $C_7H_{14}O$, die Eigenschaften des Körpers sind die eines Acetons. Durch Oxydation mit Chromsäure wird er in Essigsäure und eine Valeriansäure (wahrscheinlich Isovaleriansäure) gespalten. Schertel.

Ueber die Allylschwefelsäure und einige Salze derselben von F. Szymanski (*Ann.* 230, 43—50, vergl. Hofmann und Cahours, *Ann.* 102, 293). In ein Gemisch gleicher Volume Schwefelsäure und Wasser wird Allylalkohol eingetröpfelt; die Lösung war erst am zweiten Tage schwachgelb, am fünften rothbraun (vergl. dagegen Beilstein und Wiegand, *diese Berichte* XVIII, 481). Darnach digerirt man die Mischung im Wasserbad 12 Stunden bei 70°, verdünnt mit 5 Theilen Wasser, neutralisirt mit Bariumcarbonat, filtrirt, engt das Filtrat im Vacuum und schliesslich bei 35—40° fast zur Trockniss ein, presst ab und trocknet über Schwefelsäure, wobei aus 100 g Allylalkohol 40 g Baryumsalz erhalten werden. Dasselbe bildet rhombische Säulen und zerfällt bei 60—62°. Das Strontiumsalz, wasserfreie, rhombische Prismen und das Calciumsalz $Ca(C_3H_5SO_4)_2 + 2H_2O$, vierseitige Tafeln, zersetzen sich bei 90°. Das Kupfersalz $Cu(C_3H_5SO_4)_2 + 4H_2O$, grüne Nadeln, zerfällt bei 70°. Das Bleisalz $Pb(C_3H_5[SO_4)_2 + PbO + 6H_2O$, sechsseitige Prismen, wird gelb bei 160° und verkohlt erst über 250°. Das Magnesiumsalz, Nadeln krystallisirt mit $4H_2O$, schmilzt bei 75—80° und zersetzt sich von 105—110° an. Das Kaliumsalz, wasserfreie, undeutliche Blättchen, zeigt Zersetzung von 135° an, das Natriumsalz, wasserfreie, vierseitige Tafeln, zerfällt noch nicht bei 80°, das Ammoniumsalz, wasserfreie Kryställchen, schmilzt bei 78—80° und verkohlt erst bei 170°. Das Eisensalz bildet zerfliessliche, gelbe, vierseitige Tafeln. Durch Destillation der Lösung des Baryumsalzes (mit oder ohne Schwefelsäure) wurde Allylalkohol erhalten. Gabriel.

Ueber den Zucker der Schneebeeren (Symphoricarpus racemosa [Michaux]) von P. Herrmann und B. Tollens (*Ann.* 230, 50—55). Verfasser finden im Saft der Schneeberen 5—9 pCt. eines

Zuckergemisches, welches neben Dextrose einen linksdrehenden Zucker (wohl Laevulose) enthält. Gabriel.

Ueber den Zerfall der Weinsäure bei Gegenwart von Glycerin in höherer Temperatur von Kosta Jowanowitsch (*Monatsheft f. Chem.* 6, 467—476). 8 Theile Weinsäure werden mit 10 Theilen Glycerin in einer Schaale auf 140° erhitzt und nach beendetem Aufschäumen aus einer Retorte destillirt; dabei geht über 200° ein öliges, krystallinisches Product (A) und weiterhin (260°) ein scharf riechendes Oel (B) über, welches noch viel von (A) gelöst enthält, und im Rückstand verbleibt eine nicht destillirbare Masse (ca. 50 pCt.); von (A) wurden bis 25 pCt., von (B) bis 20 pCt. erhalten. Aus (A) lässt sich durch Umkrystallisiren aus Benzol Brenztraubensäure-glycid $CH_2.\overset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{CH}}.CH_2.CO.CO.CH_3$ in glasglänzenden, monosymmetrischen Krystallen gewinnen (a : b : c = 1.4883 : 1 : 0.7742; $\eta = 105^0 33'$; (100), (001), (101), (110)), welches sich sehr leicht in den üblichen Lösungsmitteln löst, bei 78° (uncorrect) schmilzt, mit Calciumcarbonat und Wasser gekocht glatt in Glycerin und brenztraubensauren Kalk [monoklin, a : b : c etwa = 0.608 : 1 : 1.204; $\eta = 100^0 58$; (001), (110), (100), ($\bar{1}01$), (011)], zerfällt und mit Natriumamalgam Milchsäure liefert. — In (B) sind u. A. Brenztraubensäure, Acroleïn und Glycerin, und in dem Retortenrückstand u. A. offenbar Depla's Polyweinsäureglyceride (*Compt. rend.* 49, 216) enthalten. Gabriel.

Ueber Brenztraubensauren Glycidäther von Ferdinand Erhart (*Monatsh. f. Chem.* 6, 511—518). Durch Destillation eines Gemisches gleicher Moleküle Glycerinsäure und Glycerin wird nicht Glycerinsäure-Glycerinäther, sondern Brenztraubensaurer Glycid-äther $CH_2.\overset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{CH}}.CH_2.O.CO.CO.CH_3$ erhalten, welcher geruch- und farblose Nadeln vom Schmp. 82° darstellt, bei 240—241° ohne Zersetzung siedet, aus Alkohol oder heissem Wasser krystallisirt durch längeres Kochen mit Wasser in seine Componenten zerfällt und mit Metalloxyden Verbindungen eingeht z. B. $C_6H_9KO_5$ [seidenglänzende Nadeln], $(C_6H_8O_4)_2Ca.(OH)_2 + 2H_2O$ [glänzende Krystalle], $C_6H_9AgO_5$ [Nadelbüschel], $(C_6H_8O_4)_2Cu(OH)_2 + 3H_2O$ [tiefblaue Krusten]. Durch 4 Theile Brom geht das Glycid bei 100° in Bibrombrenztraubensäure über, welche aus Chloroform mit 1, aus Wasser mit 2 Molekülen Wasser krystallisirt. Böttinger's Glycuvinsäure (*diese Berichte* X, 266; XIV, 316) und Schlagdenhauffen's Pyruvil (*Compt. rend.* 74, 672) sind brenztraubensaures Glycid. Gabriel.

Ueber das Verhalten des Succinimids zu Ammoniak von Rubzow (*Protok. Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1885 (1) 277). (Vorläufige Mittheilung.) Aus den bis jetzt ausgeführten Versuchen folgt, dass auch das Succinimid, analog dem Carbimid und der Parabansäure (siehe das folgende Refer.) bei bestimmten Temperaturbedingungen, allem Anscheine nach, mit dem Ammoniak eine sehr unbeständige (salzartige) Verbindung bildet. Bei Temperaturen über 100° bildet sich Succinamid. Die Versuche waren in der Weise ausgeführt worden, dass über trocknes Succinimid Ammoniak bei —10° bis —20°, bei 0° und bei 21° geleitet und darauf die Gewichtszunahme bestimmt wurde. Bei 100° fand keine Absorption statt. Das absorbirte Ammoniak schied sich beim Stehen der gesättigten Pulver an der Luft wieder vollständig aus. Um das Succinimid bei höheren Temperaturen mit Ammoniak zu behandeln, wurde dasselbe zuerst bei —10° bis —20° in Glasröhren mit dem Gas gesättigt und die letzteren dann zugeschmolzen. Erwärmt wurde von 100 bis zu 200°. In allen Röhren bildete sich Succinamid. Jawein.

Ueber das Verhalten der Parabansäure zu Ammoniak von Frl. S. Rudinskaja (*Protok. Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1) 278—279). (Vorläufige Mittheilung.) Die Umwandlung des parabansauren Ammoniums $C_3O_3N_2H(NH_4)$ in das Oxaluramid $C_3O_3NH(NH_2)_2$ findet nicht nur beim Erwärmen desselben mit alkoholischem Ammoniak bis zu 100° wie (Menschutkin) gezeigt hat, sondern auch beim Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren des Salzes allein statt. Bei 100° bildet sich jedoch fast gar kein Amid, bei höheren Temperaturen geht dagegen die Umwandlung bedeutend schneller vor sich und erreicht bei ungefähr 160° die Grenze, indem gegen 80 pCt. des Salzes in das Amid übergehen. In offenen Gefässen beginnt die Zersetzung des parabansauren Ammoniums in die Säure und Ammoniak ungefähr bei 50°; sie schreitet bei dieser Temperatur sehr langsam fort, dennoch entweicht aber fast alles Ammoniak. Schneller geht die Entweichung desselben bei höherer Temperatur vor sich. Wird trockenes Ammoniak über trockene, pulverförmige Parabansäure geleitet, so findet Absorption statt, und es bilden sich, je nach den Temperaturbedingungen entweder das Ammoniumsalz oder das Oxaluramid. Bei Zimmertemperatur entsteht das Ammoniumsalz; in einem Versuche gingen z. B. $^3/_4$ der Säure in dasselbe über. Die Bildung des Oxaluramids beginnt erst bei ungefähr 50°. In grösserer Menge entsteht es bei höheren Temperaturen. Bei 100° gingen 60 pCt. der angewandten Säure in das Oxaluramid über. Um das Ammoniak unter höherem Drucke einwirken zu lassen, wurde die Parabansäure mit der Verbindung von Chlorsilber und Ammoniak im Rohre bei 100° erwärmt. Hierbei nahm die Menge des entstehenden Amides

immer zu und erreichte bei einem Versuche 90 pCt. der angewandten Säure. Die Untersuchung wird fortgesetzt. Jawein.

Ueber die Zersetzung des secundären Butylalkohols von Bugajew und Wolkow (*Protok. Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1) 276). Den Angaben von de Luynes (*Ann. chim. phys.* 2 (4) 425) entgegen, findet beim Erwärmen des reinen secundären Butylalkohols (des Butylenhydrats) im Rohre bis auf 240—250° im Laufe von 8—16 Stunden keine Zersetzung statt. Wird aber in den zu erwärmenden Alkohol die geringste Menge irgend einer Haloidwasserstoffsäure (am besten HJ) oder selbst Methyljodid gebracht, so beginnt die Zersetzung schon bei 220°. Im Rohre erscheinen zwei Schichten, unten eine wässrige und oben eine Lösung von Pseudobutylen in noch unzersetztem Alkohole. Dieselben Beobachtungen sind auch an anderen Alkoholen gemacht worden, bei welchen es sich herausstellte, dass, im Allgemeinen, die tertiären Alkohole sich am leichtesten zersetzen, der tertiäre Butylalkohol z. B. mit Jodmethyl schon bei 160—170° in 2—5 Stunden. Bedeutend schwieriger geht die Zersetzung der primären Alkohole z. B. des Isobutylalkohols vor sich. Jawein.

Notiz zur Bildung von Milchsäure aus Lävulose von W. Ssorokin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1) 368—369). Verfasser beweist, dass aus Lävulose sowohl beim Einwirken von Aetznatron, als auch von Baryumhydroxyd, und zwar unter den verschiedensten Bedingungen, hinsichtlich der Concentration der Lösung und der Temperatur, Milchsäure entsteht. Jawein.

Ueber die Reaction zwischen Benzaldehyd und Azobenzol von J. Barzilowsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1) 366—368). (Vorläufige Mittheilung.) Ein inniges Gemenge von 30 g Azobenzol, 40 g Zinkchlorid und 24 g Benzaldehyd wurde zuerst auf dem Wasserbade und dann bei 140° erwärmt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser erwärmt, darauf mit Aether, in welchem es unlöslich, gewaschen und aus heissem Benzol auskrystallisirt. Die erhaltenen hellgelben, glänzenden Blättchen erwiesen sich ihrem Schmelzpunkte 239° und ihrer Löslichkeit nach als identisch mit dem Benziliden-Benzidin von Schiff (*diese Berichte* XI, 832). Sollen Azobenzol und Benzaldehyd ohne Zinkchlorid in Reaction treten, so müssen sie in zugeschmolzenen Röhren bis auf 200° erwärmt werden. Das hierbei als dunkelbraune, fein krystallinische Masse erhaltene Product wurde in Alkohol gelöst, durch Kohle filtrirt, dann mittelst Ligroïn ausgefällt, mit Kalilauge behandelt, wieder in Alkohol gelöst und durch Ligroïn gefällt, bis endlich weisse perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 164° erhalten wurden. Dieselben

scheinen das directe Additionsproduct von Azobenzol und Benzaldehyd zu sein. Jawein.

Ueber Azoverbindungen mit gemischten und substituirten Radikalen von J. Kanonnikow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft* 1885 (1) 369—371). Nach der Methode von Mazzara erhielt Verfasser aus Orthoanisidin und Metakresol einen Körper von der Zusammensetzung $CH_3O . C_6H_4N_2 . C_6H_3 <^{CH_3}_{OH}$. Derselbe bildet schöne, längliche, orangefarbige Krystalle vom Schmelzpunkte 161°. Leicht löslich ist er in Alkohol, schwer in Wasser und Aether. Aus alkalischer Lösung wird er durch Säuren wieder ausgefällt. Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wurden zwei dem Benzidin und Diphenyl entsprechende schön krystallisirende Derivate erhalten. Aus Orthoanisidin und Orthokresol entsteht eine mit dem soeben beschriebenen Körper isomere Azoverbindung, die bei 68° schmilzt und in prachtvollen, rhombischen Tafeln von orangerother Farbe krystallisirt. Alkohol und Aether lösen dieselbe leicht, ebenso Alkalien, aus deren Lösungen Säuren sie wieder unverändert ausscheiden.

Durch Reduction von Orthonitroanisol mit Natriumamalgam wurde als dritte isomere Verbindung Azoorthoanisol $CH_3O . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4 . OCH_3$ erhalten, das aus Alkohol in goldgelben, bei 103° schmelzenden Blättchen krystallisirte und beim Behandeln mit Zinnchlorid und Salzsäure gleichfalls zwei neue Derivate ergab, von denen das dem Benzidin analoge feine Blättchen vom Schmelzpunkte 131° bildete. Der weiteren Untersuchung will Kanonnikow nur diejenigen der zu erhaltenden Derivate unterwerfen, welche die Gruppe NH_2 enthalten, um mit denselben die Skraup'sche Reaction ausführen zu können. Jawein.

Ueber das Verhalten des Oxymethylens zu Aminen von S. Kolotow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 [1] 229—250). Das Oxymethylen giebt mit Ammoniak, bekanntlich, ein Hexamethylenamin. Verfasser untersuchte nun das Verhalten von substituirten Ammoniaken zum Oxymethylen, indem er voraussetzte, dass diese Reaction für das Aethylamin und Anilin nach der Gleichung; $R'NH_2 + CH_2O = R'NCH_2 + H_2O$, verlaufen, dass das Diäthylamin mit dem Oxymethylen eine Verbindung, die man Tetraäthylmethylendiamin nennen konnte, geben und dass beim Triäthylamin gar keine Reaction vor sich gehen würde. Diese Voraussetzung wurde durch die angestellten Versuche vollkommen bestätigt. Wenn trocknes, festes Oxymethylen (25 g) mit Aethylamin (33 g) unter Abkühlung mittelst einer Kältemischung in einem Rohre zusammengebracht wird, das darauf zugeschmolzen wird, so beginnt die Auflösung des Oxymethylens schon beim Herausnehmen des Rohres aus der Kältemischung. Das

Rohr erwärmt sich und wird es darauf noch eine Zeit lang im Wasserbade erwärmt, so erhält man zwei Schichten: eine untere, wässrige und eine obere. Letztere wurde mit geschmolzenem Aetzkali getrocknet und ergab nach dem Fractioniren eine bei 205—298° (B. 761.9 mm) siedende farblose Flüssigkeit von unangenehmem Amingeruche, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser löste, aber beim Erwärmen wieder ausschied. Die Analyse bestätigte die Formel des Aethylmethylenamins, $C_2H_5NCH_2$, der auch die gefundene Dampfdichte von 2.01 entsprach. Die umgekehrte Reaction, d. h. das Zerfallen des Aethylmethylenamins in Aethylamin und Oxymethylen, findet statt, wenn die Base vorsichtig unter Abkühlung in wässriger Salzsäure gelöst und über Schwefelsäure und Kalk mehrere Tage lang stehen gelassen wird. Der hierbei entstehende dicke Syrup giebt mit Platinchlorid die goldgelben Schuppen des Chloroplatinats des Aethylamins. Das Chloroplatinat, $(C_2H_5NCH_2.HCl)_2PtCl_4$, entsteht als hellgelber Niederschlag, wenn das Aethylmethylenamin vorsichtig zu einer Lösung von Platinchlorid in alkoholischer Salzsäure gegossen wird. Mit Methyljodid zusammengegossen giebt das Aethylmethylenamin, unter stürmischer Reaction, federförmige Krystalle, deren Zusammensetzung wohl der Formel $C_2H_5.CH_2.CH_3NJ$ entsprechen dürfte. Durch einen besonderen Versuch, zu welchem 2 Mol. Aethylamin auf 1 Mol. Methylenoxyd genommen worden waren, wurde bewiesen, dass auch beim Vorwalten der Base nur Aethylmethylenamin entsteht.

Ganz analog verhält sich zum Oxymethylen auch das Anilin, in dem als Reactionsproduct krystallinisches Phenylmethylenamin, $C_6H_5NCH_2$, oder richtiger dessen verdoppeltes Polymeres, $C_{14}H_{14}N_2$, entsteht, das constant bei 137—138° schmilzt, wobei ein selbst bei 200° unschmelzbares festes Zersetzungsprodukt entsteht. Die Reaction wird auf die Weise ausgeführt, dass 1 Mol. festen Oxymethylens mit 1 Mol. von in Alkohol gelöstem Anilin übergossen und am Rückflusskühler erwärmt wird. Hierbei löst sich das in 95 pCt. Alkohol unlösliche Oxymethylen ziemlich schnell auf und aus der klaren Lösung krystallisirt, nach dem Erkalten, das hübsche längliche Tafeln bildende Phenylmethylenamin. Dasselbe bildet sich auch, wenn ein Ueberschuss von Anilin mit Oxymethylen zusammengebracht wird. Mit starker Salz-, Essig- oder Oxalsäure (in alkoholischer Lösung) giebt das Phenylmethylenamin anfangs eine klare Lösung, die aber allmählich eine rothe Färbung annimmt, trübe wird und einen sich gleichfalls roth färbenden Niederschlag ausscheidet. Das roth gefärbte Product des Einwirkens von Salzsäure (1.12) auf Phenylmethylenamin bildet sich auch, wenn trocknes Oxymethylen mit salzsaurem Anilin zusammengerieben wird, indem auch hier erst eine weisse, salzartige Masse auftritt, die dann allmählich die rothe Färbung annimmt. Beim

Erwärmen des Phenylmethylenamins mit Wasser im Rohre bis auf 100° zerfällt es wieder in Oxymethylen und Anilin. Kolotow hält dasselbe für ein Homologes des von Hofmann (*Jahresber. d. Chem.* 1858, 352 und 1859, 387) dargestellten Aethylenderivats. In diesem Falle wäre also das aus Oxymethylen und Anilin erhaltene Amin — ein Dimethylendiphenyldiamin. — Ebenso wie auf die monosubstituirten Ammoniake verläuft die Einwirkung des Oxymethylens auch auf das Diäthylamin. Sie beginnt gleichfalls schon bei Zimmertemperatur, indem sich das Oxymethylen (6.5 g) allmählich unter Wärmeentwicklung in dem Diäthylamin (29.2 g) auflöst. Aus der darauf im zugeschmolzenen Rohre aufschwimmenden Schicht erhält man nach dem Fractioniren eine bei 166—169° (760.7 mm) siedende, bewegliche, klare Flüssigkeit von unangenehmem Geruche, das Teträthylmethylendiamin, dessen Dampfdichte gleichfalls zur Formel $(C_2H_5)_4N_2CH_2$ führt. Dasselbe besitzt deutliche basische Eigenschaften und zersetzt sich beim Lösen in Säuren theilweise wieder in seine beiden Componenten. Die Darstellung des entsprechenden Chloroplatinats führte zu keinem bestimmten Resultate. Mit Methyljodid verbindet sich das Teträthylmethylendiamin wohl zu einer festen Verbindung, geht aber mit demselben keine energische Reaction ein.

Auf das Triäthylamin wirkt das Oxymethylen weder bei Zimmertemperatur, noch auch bei 100° ein — ein Verhalten, das also keinen Zweifel darüber aufkommen lässt, dass beim Aethylamin und Diäthylamin die Reaction, ebenso wie beim Ammoniak, auf Kosten des ammoniakalischen Wasserstoffs vor sich geht. Jawein.

Verhalten einiger organischer Jodstickstoffe von F. Raschig (*Ann.* **230**, 221—224). Lösungen von Dimethylaminchlorhydrat und Jodjodkalium reagiren, mit der nöthigen Menge Natronlauge versetzt, nach der Gleichung $CH_3NH_2HCl + 4J + 3NaOH = CH_3NJ_2 + NaCl + 2NaJ + 3H_2O$. Das Dijodmethylamin fällt (wenn pro 1 g J 50—100 ccm Flüssigkeit vorhanden) zunächst braunroth, wird bald ziegelroth (durch Kalilauge gelbbraun), löst sich frisch bereitet in Salzsäure, geht durch Ammoniak in NHJ_2 und CH_3NH_2 über; und giebt beim Stehen mit Kalilauge: $CH_3.NH_2$, KJO_3, KJ. Joddimethylamin entsteht analog der Dijodverbindung wie folgt: $(CH_3)_3NH_2Cl + 2J + 2NaOH = (CH_3)_2NJ + NaCl + NaJ + 2H_2O$); es ist schwefelgelb, riecht jodoformartig und giebt mit Ammoniak Sesquijodamin. Durch Cyankalium oder längere Berührung mit Kalilauge werden Dijodmethyl- und Joddimethylamin in Mono- resp. Dimethylamin u. s. w. verwandelt; beide organischen Jodstickstoffe zersetzen sich, mit einem heissen Körper berührt, unter Ausstossen von Joddämpfen ohne Explosion. Die beiden analogen Aethyl-

körper sind ziegelroth resp. orangegelb und zerfallen nach wenigen Secunden (vgl. Raschig unter Referat über anorg. Chemie). Gabriel.

Studien über die Fette von Ch. Dubois und L. Padè (*Bull. soc. chim. de Paris* XLIV, 187). Löslichkeit der Fettsäuren: Die Löslichkeit der rohen Fettsäuren einer Anzahl thierischer Fette in absolutem Alkohol und krystallisirbaren Benzol wurde wie folgt, gefunden:

Rohe Fettsäuren von	100 g absoluter Alkohol lösen bei			100 g Benzol lösen bei
	0°	10°	26°	12°
Hammel	2.48	5.02	67.96	14.70
Ochse	2.51	6.05	82.23	15.89
Kalb	5.00	13.78	137.10	26.08
Schwein	5.63	11.23	118.98	27.30
Butter	10.61	24.81	158.20	69.61
Rohes Magarin des Handels	2.37	4.94	47.06	13.53

Schertel.

Ueber Aetherschwefelsäuren einiger Kohlenhydrate von Max Hönig und Stanislaus Schubert (*Monatsh. f. Chem.* 6, 708—749). Die durch Zusammenreiben von Cellulose und Stärke mit concentrirter Schwefelsäure entstehenden Schwefelsäureester sind in Alkohol und Wasser leicht, in Aether nicht löslich, bilden in Wasser mehr oder minder lösliche Baryum-, Calcium- und Bleisalze, deren Lösungen durch Alkohol amorph oder krystallinisch erscheinend gefällt werden. In den Baryumsalzen ist 1 At. Ba auf 2 At. S enthalten. Zusammensetzung, Drehungs- und Kupferreductionsvermögen der Verbindungen, wechselt mit der Temperatur der angewandten Säuremenge und der Einwirkungsdauer der letzteren. Unter verschiedenen Bedingungen können isomere Ester von verschiedener Drehung und Reductionskraft entstehen; sie sind als Verbindungen aus verschiedenen Modificationen (Dextrinen) der Cellulose und Stärke anzusehen und ihre Bildung ist zunächst von der Temperatur, dann von der Einwirkungsdauer abhängig. Bei niederer Temperatur und kurzer Einwirkung entstehen aus der Cellulose schwach (nach rechts oder links) drehende Körper, mit steigender Temperatur und Einwirkungsdauer nimmt das Rotationsvermögen nach rechts zu; bei der Stärke wirken beide Factoren in umgekehrtem Sinne. Die durch gesteigerte Temperatur und Einwirkungsdauer erzielten Producte sind als Verbindungen von weitergehenden Modificationen der beiden Kohlenhydrate anzusehen und zeigen im allgemeinen grösseres Kupferreductionsvermögen. Durch Erhöhung der Säuremenge und zwar unter gleichen Bedingungen wird

der Säuregehalt der Verbindung gesteigert, doch ist diese Steigerung nicht proportional der angewandten Säuremenge. Die Verbindungen der Stärke und Cellulose haben die Formel $C_{6n}H_{10n}O_{5n-x}(SO_4)_x$, wobei stets $\frac{x}{n} < {}^2/_1$; an Cellulose wurden beobachtet für $\frac{x}{n}$ z. B. ${}^4/_3$, ${}^3/_2$, ${}^8/_7$ u. s. w., an Stärke z. B. ${}^1/_1$, ${}^5/_4$, ${}^4/_3$ u. s. w. Die wässrigen Lösungen der freien Cellulose- und Stärkeschwefelsäure zerfallen sehr langsam in der Kälte, schneller beim Kochen unter Abgabe von Schwefelsäure, welche auf das betreffende Kohlenhydrat zuckerbildend wirkt. Die Baryumsalze zerfallen durch kochendes Wasser allmählich unter Abscheidung des gesammten Baryums nach folgender Gleichung:

$$C_{6n}H_{10n-x}(SO_4ba)_x + \frac{x}{2}H_2O = C_{6n}H_{10n}O_{5n-\frac{x}{2}}(SO_4)_{\frac{x}{2}} + \frac{x}{2}BaSO_4.$$

In den alkoholischen Lösungen der freien Schwefelsäureverbindungen findet gleichfalls aber noch schneller ein Abbau des Säurerestes statt, und zwar scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur eine in Alkohol sehr schwer lösliche, säurearme Verbindung in eigenthümlichen, scheibchenartigen Formen ab, welche beim Kochen mit Alkohol in Schwefelsäure und die in der ursprünglichen Verbindung enthaltene Modification des betreffenden Kohlenhydrats zerfällt; auch aus Dextrose und Galaktose wurden derartige säurearme, scheibchenförmige Producte erhalten, die mit kochendem Alkohol Kohlenhydrate $C_6H_{10}O_5$ (Dextrine) lieferten. Gabriel.

Ueber die nicht krystallisirbaren Producte der Einwirkung von Diastase auf Stärke und Dextrine von H. Brown und G. H. Morris (*Chem. Soc.* 1885, I, 527—570). Nach einer ausführlichen Uebersicht der einschlägigen Literatur beschreiben die Verfasser ihre Experimente, deren Resultate sie am Schluss zusammenfassen. Von diesen sei hervorgehoben, dass das Maltodextrin Herzfeld's (*diese Berichte* XII, 2120) in reinerem Zustande dargestellt wurde. Das specifische Drehungsvermögen des Maltodextrins $[\alpha]_j$ ist = 193.1°; die Reductionsfähigkeit = 21.1. Von Hefe wird es nicht fermentirt; wohl aber von einigen anderen Formen von Saccharomyces. Von Malzextract wird es bei einer Temperatur von 50—60° vollständig in Maltose verwandelt. Da es ferner auch nicht durch Alkohol in Maltose und Dextrin gespalten werden kann, folgt, dass es nicht etwa ein Gemisch dieser beiden, sondern eine homogene Substanz ist. Schotten.

Neue Beobachtungen über die Chlorbromcampher. Darstellung von Camphinsäure von P. Cazeneuve (*Bull. Soc. Chim.* 44, 115—120 (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 267). Der α-Monochlormonobromcampher wird rein erhalten, wenn man das Rohproduct erst mit lauwarmem Wasser, dann mit kaltem, 80 procentigem Wein-

geist wäscht, den grauen, körnigen Rückstand trocken einige Stunden dem Sonnenlichte aussetzt, wodurch eine beigemengte, färbende Substanz unlöslich wird, und dann aus Alkohol krystallisirt. Man erhält den Körper in prächtigen, rein weissen Nadeln, bei langsamer Krystallisation in rectangulären Blättchen. Die Krystalle schmelzen bei 98° (nicht wie früher angegeben bei 95—96°). Die alkoholische Lösung wird durch Kochen mit Silbernitrat nicht zersetzt, ebenso wenig durch Erhitzen mit Silberacetat auf 120°. Wird (α-)Chlorbromcampher so lange mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler gekocht, bis bei Zusatz von Wasser keine merkliche Trübung eintritt, so erhält man Camphinsäure und eine gewisse Menge eines harzigen Körpers (wahrscheinlich eines Oxydationsproductes in Folge der Zersetzung: $C_{10}H_{14}ClBrO + 3KHO = C_{10}H_{15}KO_2 + KBr + KCl + O$). Zur Reingewinnung der Säure sättigt man die mit Wasser verdünnte, alkoholische Lösung mit Kohlensäure, dampft zur Trockniss und nimmt mit absolutem Alkohol auf. Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gelöst und mit Schwefelsäure versetzt, welche ein Gemenge von Harz und Camphinsäure fällt, das mit Aether gelöst wird. Durch Schütteln mit Barytwasser wird der ätherischen Lösung die Camphinsäure entzogen und vom Harze getrennt. Das Barytsalz krystallisirt nicht; aus der wässerigen Lösung derselben wird durch Säurezusatz die Camphinsäure in schweren Tropfen abgeschieden. Die alkoholische Lösung hinterlässt die Säure in Gestalt eines farblosen Firniss, welcher baumförmige Krystallisationen oder kleine Lamellen bildet, die sauer reagiren, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform sind. Der Verfasser hält die Säure für identisch mit den von Berthelot, sowie von Montgolfier beschriebenen (*diese Berichte* IX, 194), obwohl diese nicht krystallinisch erhalten wurden. — β-Monochlormonobromcampher. Das Rohproduct wird zuerst mit lauwarmem, dann mit kaltem Wasser gewaschen, wobei es erstarrt. Man presst die Masse stark zwischen Fliesspapier, um eine halbflüssige Substanz zu entfernen, welche die Krystallisation hindert. Der durch Pressen gereinigte Körper krystallisirt aus Alkohol in harten, glänzenden Krystallen, welche bald ihren Glanz verlieren. Werden dieselben in Aether gelöst, so erscheinen sie bei freiwilliger Verdunstung in ungewöhnlicher Grösse ausgebildet; sie gehören dem orthorhombischen System an. Die ätherische Lösung erfährt auch im Dunkeln Zersetzung, indem sich Bromwasserstoff und ein gelber, zähflüssiger, in Wasser unlöslicher Körper bildet. Der β-Chlorbromcampher schmilzt bei 51.5°. Seine alkoholische Lösung zersetzt sich langsam beim Kochen mit Silbernitrat und Silberacetat. Alkoholisches Kali verursacht tiefgreifende Zersetzung, wobei dunkelgefärbte, unkrystallisirbare Producte entstehen.

Schertel.

Ueber die Zusammensetzung des Terpinol von C. Tanret (*Bull. Soc. Chim.* 44, 105). Das Product der Erhitzung von Terpin mit verdünnter Schwefelsäure zeigte verschiedene Siedepunkte je nach Concentration der Säure; jedes Präparat aber enthielt eine bei 220° siedende Substanz. Die zwischen 215—220° siedenden Antheile (spec. Gewicht 0.931) ergaben bei der Analyse 77.35 pCt. Kohlenstoff und 11.96 pCt. Wasserstoff und besassen bei 235° die Dampfdichte 5.11. (Die berechnete Dampfdichte für das Monohydrat des Terpentins, $C_{10}H_{16} . H_2O$, ist 5.33.) — Der bei 180—181° siedende Antheil hat 81.99 pCt. Kohlenstoff und 12.04 pCt. Wasserstoff, dem von Wiggers und List, sowie von Oppenheim untersuchten Terpinol, $C_{20}H_{34}O$, nahe entsprechend; aber durch die Dampfdichte (5.17 statt 10.04) erwies er sich als ein Gemenge des oben beschriebenen Monohydrates mit Terpentinöl. Scheriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele von O. Wallach; 3. Abhandlung (*Ann.* 230, 225—272 (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 222). Borneol aus Campher (50 g) mittelst Natrium (60 g) und Alkohol (500 ccm von 96 pCt.) unter Kühlung und schliesslichem Zusatz von 50 ccm Wasser bereitet und aus Petroläther umkrystallisirt, schmilzt bei 206—207° und verbindet sich, in Petroläther gelöst, mit Brom zu leicht zersetzlichen, gelbrothen Krystallen, welche aus $C_{10}H_{18}O . Br_2$ bestehen und daneben $(C_{10}H_{18}O)_2Br_2$ (?) enthalten. (Aus Cineol liessen sich in analoger Weise ausser $C_{10}H_{18}OBr_2$ [vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 532) auch heller gefärbte Nadeln von $(C_{10}H_{18}O)_2Br_2$ isoliren). Das Borneolbromid giebt mit Kalilauge oder Alkohol Borneol und Campher, zerfällt unter Petroleumäther in Bromwasserstoff und ein weisses Krystallpulver, $(C_{10}H_{18}O)_2BrH$, welches auch aus Borneol (in Petroläther) und HBr darstellbar und durch Wasser und Alkohol wieder zerlegbar ist. Analog wurde mittelst HJ Borneoljodhydrat, $(C_{10}H_{18}O)_2HJ$, bereitet. — Bornylchlorid[1]), $C_{10}H_{17}Cl$, gewinnt man zweckmässig, wenn man zu 60 g Phosphorpentachlorid und 80 ccm niedrigstsiedendem Petroläther 45 g Borneol allmählich hinzusetzt, nach ½ Stunde die abgegossene Flüssigkeit mit Wasser schüttelt und dann den Aether durch Luft abbläst; es ist viel zersetzlicher, als das aus Terpentinöl (Pinen) und HCl erhältliche Isomere, liefert mit Anilin erhitzt glatt Camphen (Sdp. 160—161°, Schmp. 48—49°), welches auch aus Kaliumdisulfat und Borneol bei 200° entsteht, durch andauernde Hitze (250—270°) und Wasserentziehungsmittel (P_2O_5, $ZnCl_2$, H_2SO_4) unter Bildung flüssiger

[1]) Früher Borneolchlorid genannt; Verfasser nennt das Radical $C_{10}H_{17}$ »Bornyl« und bezeichnet die Additionsproducte des Borneols z. B. mit Brom als Borneolbromid u. s. w.

(cymolhaltiger?) Producte verändert wird — das sogenannte »Borneen« ist daher ein Gemisch derartiger Zersetzungsproducte — und durch Brom in Monobromcamphen, $C_{10}H_{15}Br$ (Sdp. 230—240°) übergeht. Das schwedische, ebenso wie das russische Terpentinöl besteht im Wesentlichen aus Pinen, Sylvestren und Dipenten (auch Terpinen); das Sylvestren (Sdp. 173—175°) liefert beim Bromiren nur flüssige Producte und bildet in ätherischer Lösung mit Salzsäure ein bei 72° schmelzendes Chlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$ (Atterberg), welches mit Anilin erhitzt einen Kohlenwasserstoff giebt, der sich zwar mit Salzsäure in das nämliche Chlorid zurückverwandelt, jedoch durch Geruch (citronenähnlich) und Siedepunkt (ca. 185°) vom Sylvestren anscheinend abweicht. — Terpinhydrat, $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$, schmilzt bei 116 bis 117°, giebt beim Erhitzen Wasser und wasserfreies Terpin (Sdp. 258° corr.; Schmp. 102°, 104—105°), entfärbt nicht Brom und wird durch Kochen mit Säuren und wasserentziehenden Mitteln (Schwefel-, Phosphor-, Essigsäure, Kaliumdisulfat) zunächst in Terpineol (Sdp. 215—218°) verwandelt, welches dann durch weitere Wasserabspaltung in Terpinen, Terpinolen und Dipenten übergeht; welche dieser 3 Kohlenwasserstoffe entstehen, hängt von den Versuchsbedingungen ab. (Ein Gemenge von Terpineol und daraus durch Wasserverlust entstandenen Kohlenwasserstoffen haben Wiggers und List als Terpinol, $C_{20}H_{34}O$, beschrieben.) Terpinen, $C_{10}H_{16}$, wird am besten aus Terpinhydrat durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil in 7 Theilen Wasser) bereitet, siedet bei 179—182°, riecht citronenähnlich, hat specifisches Gewicht 0.855, giebt mit Brom und mit Salzsäure flüssige Producte (Unterschied vom Dipenten) und entsteht u. A. bei Inversion von Pinen mit alkoholischer Schwefelsäure. — Terpinolen (wie Terpinen noch nicht ganz rein erhalten) siedet anscheinend zwischen 185—190° und bildet ein bei 112—113° schmelzendes, tafelförmiges, veränderliches Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$ (monosymmetrisch; $a:b:c = 0.79678:1:0.98522$; $\beta = 65^0 23'$; 001, 100, 010, 110, $11\bar{1}$, $10\bar{1}$). Dipenten entsteht ziemlich glatt aus Kaliumdisulfat und Terpinhydrat oder Terpineol, sowie beim Erhitzen des bei 50° schmelzenden Chlorides $C_{10}H_{18}Cl_2$.

Terpineol (Terpinylalkohol), $C_{10}H_{17}.OH$, siedet um 215—218°, riecht angenehm, geht bei 200° durch Kaliumdisulfat in Dipenten, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Terpinen, dagegen beim Stehen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure in Terpinhydrat über, liefert mit überschüssigem Brom Dipententetrabromid, und mit Carbanil Phenylterpinylurethan, $C_6H_5NH.CO.OC_{10}H_7$ (alkohol- und ätherlösliche Nadeln, Schmp. 110°). Terpineol und Terpinhydrat geben beide mit Salzsäure das Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$ (Schmp. 50°) und mit Jodwasserstoffsäure die bei 77° schmelzenden Prismen des Jodids $C_{10}H_{18}J_2$; ein bei 48° schmelzendes Jodid (Oppen-

heim) entsteht aus Terpinhydrat nicht. Verfasser ergänzt hiernach seine früher (l. c.) gegebene Classification wie folgt:

Pinen . .	159—161°.	Camphen .	160—161°.	fest.
Sylvestren	173—175°.	Limonen .	175°.	krystl. Tetra-
Terpinen .	179—182°.	Dipenten .	180—182°.	bromide
		Terpinolen	(185—190°.)	liefernd.

Gabriel.

Notiz über die spontane Polymerisation flüchtiger Kohlenwasserstoffe bei gewöhnlicher Temperatur von H. Roscoe (*Chem. Soc.* 1885, 1, 669—671). Aus ca. 200 L des ersten Destillates von Steinkohlentheeröl liessen sich durch weitere fractionirte Destillation etwa 2 L einer bei 30° siedenden Flüssigkeit gewinnen. Hat diese Flüssigkeit einige Wochen gestanden, so siedet sie zum Theile bei höherer Temperatur und als Rückstand bleibt ein krystallisirter Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{12}$. Derselbe schmilzt bei 32.9° und verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur wie Campher. Er hat das specifische Gewicht 1.012; im Vacuum sinken die Krystalle unter Wasser. Er hat einen eigenthümlichen, campherähnlichen Geruch; oxydirt sich an der Luft zu einem gelben Harz; polymerisirt sich beim Erhitzen im Rohr; löst sich leicht in Petroleumäther, Alkohol und Aether. Er verbindet sich mit Brom zu einem flüssigen, leicht zersetzlichen Bromid. Bei der Oxydation und der Behandlung mit Salpetersäure wurden keine greifbaren Resultate erhalten. Das bei 30° siedende Oel enthält Acetylene, nach deren Entfernung durch ammoniakalische Silberlösung der krystallisirte Kohlenwasserstoff nach wie vor noch entsteht. Das zu dessen Bildung dienende Gemisch liefert bei der Behandlung mit Brom u. A. Butintetrabromid, $C_4H_6Br_4$; Amylendibromid, Siedepunkt 170—180°, und Pentintetrabromid, $C_5H_8Br_4$. Schotten.

Bromderivate des Diphenyls, Tolylbenzols und Ditolyls von Th. Carnelley und A. Thomson (*Chem. Soc.* 1885, 1, 586—593). Tribromdiphenyl, $C_6H_4Br.C_6H_3Br_2$ (1 : 4; 1 : ?), wird durch Behandlung eines Gemisches von Diphenyl- und *p*-Tolylbenzol mit Brom erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol, in welchem es sich auch in der Wärme nur schwierig löst, in Nadeln, Schmp. 90°. Von Chromsäure in Eisessiglösung wird es zu *p*-Brombenzoësäure oxydirt. *p*-Dibromdiphenyl, $C_6H_4Br.C_6H_4Br$, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff ausser in den bekannten Prismen auch in Octaëdern, die sich mechanisch auslesen lassen. Beim Bromiren von *p*-Tolylbenzol entsteht ein Monobromtolylbenzol, Schmp. 127—129°, und bei Anwendung von mehr Brom zwei isomere Dibromtolylbenzole, die sich nicht trennen liessen. Die daraus erhaltenen Dibromphenylbenzoësäuren schmelzen bei 202° resp. 232°. Ditolyl

(1 : 2; 1 : 4) liefert, mit Brom behandelt, zwei Monobromditolyle und ein Dibromditolyl, Schmp. 156°, welches bei schwächerer oder stärkerer Oxydation ein Dibromphenanthrenchinon oder eine Dibromditolylsäure zu geben scheint. Schotten.

Wirkung der Wärme auf Benzylmesitylen von E. Louise (*Bull. Soc. Chim.* XLIV, 177—183). Werden die Dämpfe von Benzylmesitylen durch eine mit Bimsstein gefüllte rothglühende Röhre geleitet, so erfahren sie vollständige Umwandlung. Das theerartige Reactionsproduct lässt bei etwa 360° eine klare Flüssigkeit übergehen, welche zu einer wachsartigen Masse erstarrt und in siedendem Toluol leicht sich löst. Durch Erkalten der Lösung erhält man eine Krystallisation kleiner, glänzender leicht ins grüne schillernder Blättchen, ein Gemenge von Phenanthren, Anthracen und einem neuen Kohlenwasserstoff. Die späteren Krystallisationen enthalten immer weniger von den grünen Blättchen, welche denn auch durch ihre geringere Löslichkeit in heissem Toluol von den begleitenden Kohlenwasserstoffen isolirt werden können. (*a*) Dimethylanthracen. Die Analyse des neuen Körpers ergab 93.0 pCt. Kohlenstoff, 6.86 pCt. Wasserstoff (berechnet 93.2 pCt. Kohlenstoff, 6.79 pCt. Wasserstoff), die Dampfdichte wurde = 7.036 gefunden. Er bildet glänzende rhomboidale Blätter von schwach gelbgrüner Farbe, ist unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in Aether und Essigsäure, sehr leicht löslich in heissem Benzol und Toluol; er schmilzt bei 218—219° und sublimirt in farblosen Blättchen. Mit Pikrinsäure bildet er rothe Nadeln, wie das Anthracen und lässt sich durch Chromsäure leicht in das Chinon $C_{16}H_{12}O_2$ überführen. — β-Dimethylanthracen. Dieser Kohlenwasserstoff, welcher den weitaus grössten Theil der beim Erhitzen des Benzylmesitylen entstehenden Körper ausmacht, ist im Toluol so löslich, dass er nur durch vollständiges Wegdestilliren des Lösungsmittels erhalten werden kann. Man erhält ihn bei etwa 360° als eine gelbe Flüssigkeit, die zu einer gelben Masse erstarrt. Von den ihn in geringer Menge begleitenden Kohlenwasserstoffen wird er mit Hilfe seiner schwer löslichen Pikrinsäureverbindung getrennt. Er krystallisirt aus Alkohol in feinen verfilzten Nadeln und schmilzt bei 71°. Durch Analyse und Bestimmung der Dampfdichte wurde eine Isomerie mit dem zuerst beschriebenen Körper dargethan. Chromsäure in Eisessig gelöst, verwandelt denselben in β-Dimethylanthrachinon, welches in kochendem Alkohol schwer, in Chloroform oder Aceton leicht löslich ist und daraus in glänzenden, gelben, nadelförmigen Prismen krystallisirt, die bei 157—158° schmelzen. Schertel.

Kleinere Untersuchungen von L. M. Norton (*Americ. Chem. Journ.* 7, 115—120). I. Oxydation von Benzol. Reines toluolfreies Benzol lieferte bei der Oxydation mit Manganhyperoxyd und Schwefel-

säure in theilweiser Bestätigung der Angaben von Carius (*Ann.* 148, 50) Kohlensäure und geringe Mengen Benzoësäure. Ameisensäure und Phtalsäure schienen nicht gebildet worden zu sein. Eine reichere Ausbeute an Benzoësäure lieferte die Oxydation mittelst Bleihyperoxyd und Schwefelsäure; das von Meissner und Shepard behauptete Auftreten von Bernsteinsäure wurde nicht beobachtet. Sechsstündiges Kochen des Benzols mit alkalischer Permanganatlösung bewirkte ebenso wenig eine Oxydation als eine neutrale Lösung während zweiwöchentlicher Berührung in der Kälte. Eine stark saure Lösung von Permanganat griff das Benzol in der Kälte allmählich an, doch entstanden keine festen oder flüssigen Oxydationsproducte. Bei Einwirkung von Bleihyperoxyd und verdünnter Salpetersäure entstand Oxalsäure.

II. Einwirkung von Isobuttersäure auf Anilin. Isobuttersäure und Anilin vereinigen sich in Gegenwart von wasserfreiem Chlorzink zu einer krystallischen Masse von isobuttersaurem Anilin. Wird diese Verbindung in einer Flasche mit Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und nach etwa zwei Stunden abgekühlt, so verwandelt sie sich in Krystalle von Isobutyranilid, welches in heissem Wasser leicht löslich ist und sich daraus in farblosen bei 102.5° schmelzenden Prismen abscheidet. Es destillirt ohne Zersetzung. Das Bromsubstitutionsproduct, $C_6H_4BrNH.C_4H_7O$, schmilzt bei 128° und giebt bei mehrstündigem Erhitzen mit wässeriger Salzsäure in geschlossener Röhre das Chlorhydrat des Parabromanilins.

III. Aethylorthotoluidine. Diese Verbindungen sind von Reinhardt und Städel dargestellt aber nicht näher beschrieben; (*diese Berichte* XVI), 29. 1. Aethylorthotoluidin, aus dem durch directe Vereinigung von Aethyljodid mit Orthotoluidin entstehenden Jodhydrat, bildet ein bei 204—206° siedendes, dünnflüssiges, gelbes Oel, welches bei —15° noch flüssig bleibt und bei 15.5° das specifische Gewicht 0.9534 besitzt. Das Platindoppelsalz scheidet sich als Oel aus und kann wegen Neigung zu zerfallen nicht rein erhalten werden. Das Chlorhydrat der Base konnte nicht für sich erhalten werden; das Jodhydrat scheidet sich aus Wasser als Gallerte, aus Alkohol krystallisch aus. Die acetylirte Basis siedet zwischen 254—264° und wird fest nach längerem Stehen. 2. Diäthylorthotoluidin. Das Jodhydrat der Basis, durch Erhitzen des Aethylorthotoluidins mit überschüssigem Jodäthyl bis 100° erhalten, krystallisirt aus Wasser in schönen Prismen, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten und bei 72—73° schmelzen. Die freie Basis ist ein bei 203—208° siedendes klares Oel. Schertel.

Einfache Darstellung von Anissäure von E. v. Meyer (*Journ. pr. Chem.* 32, 429). Eine Lösung von basisch *p*-oxybenzoësaurem

Kali wird mit einem Ueberschuss von methylätherschwefelsaurem Kali zur Trockne verdampft und der Rückstand in heisse verdünnte Salzsäure eingetragen. War die Umsetzung unvollständig, so extrahirt man aus dem getrockneten Reactionsproduct die Anissäure mit Chloroform und krystallisirt sie dann erst aus stark verdünntem Alkohol um.

Schotten.

Ueber Chlor- und Bromderivate des Phloroglucins von K. Hazura und R. Benedikt (*Monatsh. für Chem.* 6, 702—707). Werden 10 g Phloroglucin in 1 L Wasser von 40° mit 96 g Brom (3 Portionen à 24 g) versetzt, so scheidet sich ein bald erstarrendes Oel ab. Selbiges liefert nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform zunächst Phlorobromin C_6Br_9HO (vergl. *diese Berichte* XIII, 2084), dann Hexabromphloroglucindibromid und schliesslich einen noch nicht untersuchten Körper. Das Dibromid $C_6Br_3(OBr)_3 . Br_2$ stellt gelblich weisse, bei 118° schmelzende Nadeln dar, geht in wässeriger oder Chloroformlösung durch schweflige Säure quantitativ in Tribromphloroglucin (Schmp. 151° nicht 143°) über, spaltet bei 190° ca. 2 Moleküle Brom ab, während ein Firniss hinterbleibt, wird durch Kochen mit Salzsäure und Zinn in Hexahydrotrichlorphloroglucin $C_6H_6Cl_3(OH)_3$ [Nadeln vom Schmp. 125°] und durch Zinn und Bromwasserstoffsäure in Phloroglucin verwandelt. Tribromphlorglucin giebt mit Zinn und Chlor- oder Bromwasserstoffsäure Phloroglucin. Während eine wässrige Lösung von Phloroglucin mit Chlor Dichloressigsäure liefert (Hlasiwetz und Habermann 1877), giebt eine Lösung in 5 Theile Eisessig mit Chlor Trichlorphloroglucin $C_6Cl_3H_3O_3 + 3H_2O$ in alkohollöslichen Krystallen, welche bei 120° erweichen und bei 129° völlig verflüssigt sind. Gabriel.

Ueber Chlorcarbonylsulfamyl und seine Einwirkung auf stickstoffhaltige Verbindungen von H. Schöne (*Journ. pr. Chem.* 32, 241—261). Das durch Sättigen von Amylmercaptan mit Phosgen, mehrtägiges Stehenlassen und nachherige Destillation dargestellte Chlorcarbonylsulfamyl, $Cl . CO . SC_5H_{11}$, (*diese Berichte* XVIII, Ref. 52) Sdp. 193°, specifisches Gewicht 1.078 bis 17.5°, Brechungsexponent für die Linie D = 1.4766, setzt sich mit Natriummethylmercaptid um unter Bildung des Aethers $C_5H_{11}S . CO . SCH_3$, welcher von alkoholischem Ammoniak in der Wärme in Amylmercaptan, Methylmercaptan und Harnstoff zerlegt wird. Alkoholisches Kali erzeugt ausser den Mercaptanen Kaliumcarbonat. Der aus Chlorcarbonylsulfamyl und Natriumalkoholat dargestellte Aether $C_5H_{11}S . CO . OC_2H_5$ wird von alkoholischem Kali in analoger Weise gespalten, von alkoholischem Ammoniak aber in Amylmercaptan und Urethan. Das durch Einleiten von trocknem Ammoniak in gut gekühltes Carbonylsulfamyl hergestellte Amidocarbonylsulfamyl,

Schmp. 107°, ist unlöslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Kochendes Wasser zerlegt es allmählich unter Entwicklung von Amylmercaptan; alkoholisches Ammoniak erzeugt Mercaptan und Harnstoff; siedendes Anilin, Mercaptan, Diphenylharnstoff und Ammoniak. Starke Mineralsäuren zerstören es vollständig. Mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid und Platinchlorid giebt es in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche amorphe Verbindungen. Anilidocarbonylsulfamyl entsteht ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur und verhält sich ganz analog. Aus Methylamin und dem Chlorid konnte keine Verbindung hergestellt werden. Uramidocarbonylsulfamyl unter Erwärmung auf dem Wasserbad dargestellt, ist unlöslich in kaltem Wasser, wird von kochendem zersetzt; von alkoholischem und wässrigem Ammoniak in Biuret und Amylmercaptan zerlegt, während Anilin Diphenylbiuret erzeugt. Acetylchlorid verwandelt es im Rohr bei 100° in Acetyluramidocarbonylsulfamyl, Schmp. 85°, leicht löslich in Benzol Alkohol, Aether. Durch Erwärmen von Chlorcarbonylsulfamyl mit Sulfoharnstoff und mit Monophenylharnstoff wurde kein Resultat erzielt. Aus Monophenylsulfoharnstoff entsteht das leicht zersetzliche Phenylsulfuramidocarbonylsulfamyl, welches aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, Schmp. 102°. Auf Diphenylharnstoff wirkt das Chlorid erst oberhalb 200° ein unter Bildung von Phenylsenföl, Salzsäure, Kohlensäure und harzigen Nebenproducten. Das aus Diphenylsulfoharnstoff dargestellte Diphenylsulfuramidocarbonyl krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, Schmp. 87°; es wird in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung von Quecksilberoxyd in Diphenylguanidin verwandelt. — Chlorameisensäureamylester, durch Einleiten von Phosgen in Amylalkohol dargestellt, ist ein schwach riechendes, wasserhelles Liquidum, Siedepunkt 153°, specifisches Gewicht 1.032 bei 15°. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Phenyl- und Diphenylsulfoharnstoff von M. Seydel (*Journ. f. pr. Chem.* 32, 261—277). Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff, $C_6H_5NH.CS.NC_6H_5.CO_2C_2H_5$, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Chloroform; er krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen, Schmelzpunkt 95°. Eine alkoholische Lösung wird von Platinchlorid gelb, von Silbernitrat weiss flockig gefällt. Wässriges Ammoniak spaltet ihn bei 100° unter Abscheidung von Monophenylsulfoharnstoff, alkoholisches Anilin bei 150° unter Abscheidung von Diphenylsulfoharnstoff. Bei der Digestion mit alkoholischem Ammoniak und Quecksilberoxyd entsteht unter Entschwefelung eine Verbindung von 2 Molekülen Carboxäthyldiphenylharnstoff mit 1 Molekül Quecksilberoxyd; sie krystallisirt aus Alkohol in feinen

Prismen, Schmelzpunkt 129°. Die analoge Verbindung mit Bleioxyd krystallisirt ebenso. Bleisuperoxyd regenerirt in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak Diphenylsulfoharnstoff. Schwefelwasserstoff erzeugt aus einer alkoholischen Lösung der Quecksilberverbindung Schwefelquecksilber und Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff, ersetzt also den Sauerstoff wieder durch Schwefel. Beim Erhitzen im Salzsäurestrom zerfällt der Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff in Kohlensäure, Chloräthyl und Diphenylsulfoharnstoff; letzterer dann weiter in Anilin und Phenylsenföl. — Carboxäthylphenylsulfoharnstoff, $C_6H_5NH.CS.NHCO_2C_2H_5$, wurde in Form eines leicht zersetzlichen, nur allmählich erstarrenden Oels erhalten. Acetylchlorid erzeugt daraus Acetylphenylsulfoharnstoff, Schmelzpunkt 169—170°. Aus gewöhnlichem Allophansäureäther erzeugt Acetylchlorid Acetylallophansäureäther, der aus Alkohol in Nadeln, Schmelzpunkt 107°, krystallisirt. — Isocarboxäthylphenylsulfoharnstoff, $NH_2.CS.N.C_6H_5.CO_2C_2H_5$, entsteht beim Erwärmen von Acetylphenylsulfoharnstoff mit Chlorkohlensäureäther am Rückflusskühler. Er krystallisirt aus Alkohol in monoklinen Tafeln, Schmelzpunkt 127°. Wässriges Ammoniak regenerirt daraus erst bei 80—100° Monophenylsulfoharnstoff.

Schotten.

Zur Kenntnis des isocyansauren Phenyls von F. Gumpert (*Journ. f. pr. Chem.* 32, 278—300). Dem in *diesen Berichten* XVIII, Ref. 189 Mitgetheilten ist Folgendes hinzuzufügen: Benzoïn verbindet sich mit Phenylisocyanat beim Erwärmen auf dem Wasserbad zu Carbanilidobenzoïn, welches aus Benzol in farblosen, bei 163° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Carbanilidoisatin wird am besten durch 2—3stündiges Erhitzen von Isatin mit etwas mehr als der berechneten Menge Isocyanat und etwas Benzol auf 130° dargestellt. Es krystallisirt aus Benzol in gelben Nadeln. In warmer Alkalilauge löst es sich unter Aufnahme von 1 Molekül Wasser; auf Zusatz von verdünnter Salzsäure fällt Carbanilidoisatinsäure als weisser Krystallbrei. Beim Erhitzen mit Aethyl- oder Methylalkohol im Rohr auf 100° entstehen bei 175 resp. 197° schmelzende Krystalle, die an Stelle von Kohlensäure und Wasser 1 Molekül Alkohol aufgenommen haben. Starke Salzsäure spaltet bei 100° im Rohr den Alkohol in Form von Chloräthyl- resp. -methyl ab; der dabei entstandene, nicht rein dargestellte Körper vereinigt sich dann mit Alkohol wieder zu der ursprünglichen Verbindung. Alkoholisches Ammoniak verwandelt das Carbanilidoisatin schon bei mässigem Erwärmen in einen, in Nadeln krystallisirenden, bei 227° schmelzenden Körper, vermuthlich das Amid der Carbanilidoisatinsäure. Aethylamin, Phenylhydrazin und Hydroxylamin liefern analoge Körper. — Mit 2 Molekülen Phenylisocyanat vereinigt sich Anthranilsäure schon in der Kälte

unter Austritt von Kohlensäure zu *o*-Amidobenzoyldiphenylharnstoff, der aus Alkohol in Nadeln, Schmelzpunkt 218°, krystallisirt. Wird Phenylisocyanat in Chloroformlösung mit trocknem Chlor behandelt, so nimmt es 1 Molekül Chlor auf; das Dichlorid scheidet sich in weissen, übrigens sehr unbeständigen Krystallen aus. Die Mutterlauge scheint Monochlorphenylisocyanat zu enthalten. Brom wirkt wie Chlor. Schotten.

Notiz über Parachloraldehyd von Konrad Natterer (*Monatsh. f. Chem.* 6, 519—522). Reiner Monochloraldehyd (vergl. *diese Berichte* XV, 2245) zeigt bei der Dampfdichtebestimmung mittelst Hofmann's Apparat im Anilindampf die Formel $(C_2H_3ClO)_3$, ist also Parachloraldehyd. Er siedet bei 140° unter 10 mm Druck. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure auf Hippursäure (II) von Joseph Zehenter (*Monatsh. f. Chem.* 6, 523—530). Sulfophenylglycocoll, $C_6H_4(SO_3H).NH.CH_2.CO_2H$ (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 432), zerfällt 1) mit schmelzendem Kali in Phenol und Harz; 2) mit verdünnter Salzsäure bei 140—150° ziemlich glatt in Schwefelsäure, Phenol und Glycocoll; 3) mit Salpetersäure in Schwefelsäure, Trinitrophenol (ein neues? Schmp. 90 bis 104°) u. s. w.; 4) mit Königswasser in Chlordinitrophenol (Schmp. 96°; sein Barytsalz enthält 9, sein Kalisalz 1 H_2O), welches am besten mit Faust und Saame's *o*-Chlor-*m*-dinitrophenol übereinstimmt. Gabriel.

Zur Kenntniss des Liebermann'schen Phenolfarbstoffes von Theodor Lehmann und Julius Petri (*Arch. Pharm.* (3) 23, 243 bis 248). Durch die Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf Phenol lassen sich je nach der innegehaltenen Temperatur zwei sehr ähnliche, aber doch deutlich zu unterscheidende Farbstoffe erzeugen, von denen der eine der Liebermann'sche Farbstoff (vergl. *diese Berichte* VII, 1098; vergl. auch Charles Kraemer, ebenda XVII, 1877) ist, während der andere bis jetzt noch nirgends erwähnt wurde. — Verfasser schildern die spektroskopischen Eigenschaften des Liebermann-schen Farbstoffes, und haben aus demselben mittelst rauchender Salpetersäure ein besonders charakteristisches Nitroproduct erhalten. Dasselbe bildet ein dunkelgrünes, amorphes Pulver, das, auf dem Platinblech erhitzt, unter Hinterlassung einer sehr voluminösen Kohle verpufft, in Alkohol und Aether mit grüner, dem gelösten Chlorophyll ähnlicher Farbe, mit dem er auch die prachtvoll karminrothe Fluorescenz theilt, löslich ist. Besonders stark tritt die Fluorescenz in den verdünntesten, fast farblosen, ätherischen Lösungen hervor, welche auch ein sehr interessantes spektroskopisches Bild liefern. — Der von noch anhaftender Schwefelsäure vollkommen befreite Liebermann-

sche Farbstoff verträgt eine Temperatur von 130° (vergl. Liebermann, l. c.), wogegen der noch feuchte, weder zwischen Thonplatten gepresste noch ausgewaschene Niederschlag schon bei 100° sich verändert, was man durch das spektroskopische Verhalten leicht constatiren kann. Der durch die Einwirkung der zurückgebliebenen Schwefelsäure auf den Liebermann'schen Farbstoff erzeugte Körper besitzt in Bezug auf Farbe als Absorption grosse Aehnlichkeit mit der natürlichen Lakmustinktur; Verfasser empfehlen denselben als passenden Ersatz für Lakmus in der Maassanalyse. Die Darstellung der Verbindung ist ähnlich der des Liebermann'schen Farbstoffes. 5 ccm Phenol werden unter Abkühlung mit 5 ccm concentrirter Schwefelsäure gemischt und dieser Mischung werden 20 ccm Nitrosylschwefelsäure tropfenweise hinzugefügt. Sodann erhitzt man die Farblösung im Wasserbade auf ca. 80°, so lange, bis die Schmelze dunkelblauviolett geworden und eine herausgenommene Probe mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Durchsichtigkeit vermischt nicht mehr das für die Lösung des Liebermann'schen Farbstoffes in Schwefelsäure charakteristische Spectrum liefert; das Schwefelsäuregemisch giesst man in kaltes Wasser, worauf sich der Farbstoff als dunkelvioletter, amorpher Körper abscheidet, der nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 100° und Auflösen in Aether rein und als Indicator geeignet erhalten wird. Aus diesem Farbstoff lässt sich durch rauchende Salpetersäure kein grüner Körper mehr erhalten.

Proskauer.

Ueber das Thymolphtaleïn von M. C. Traub (*Arch. Pharm.* (3) 28, 536—560). Erhitzt man entsprechende Mengen von Thymol und Phtalsäureanhydrid mit concentrirter Schwefelsäure oder besser noch mit Chlorzink im Oelbade auf 150°, so entsteht das Thymolphtaleïn, welches in weissen, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 252 bis 254° krystallisirt. Die alkoholische oder wässrige Lösung des Phtaleïns nimmt auf Zusatz einer geringen Menge eines Alkalis eine intensive Blaufärbung an; concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit rother Farbe auf. Mit rauchender Chlorwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre erhitzt oder mit oxydirenden Agentien behandelt, spaltet sich das Thymolphtaleïn in Phtalsäure und Thymol bezw. Thymochinon (Schmp. 43°). — Das Thymolphtaleïnäthylat krystallisirt in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 124—125°. Das Thymolphtaleïnacetat besitzt den Schmelzpunkt 156—157°, das Benzoat schmilzt bei 216—218°. Dinitrothymolphtaleïn bildet gelblichweisse, rhombische Krystalle, welche bei 280° sich zersetzen, ohne flüssig zu werden. Wie alle anderen Phtaleïne geht auch das Thymolphtaleïn durch Reduction in Thymolphtalin (vom Schmp. 200—201°) über, welches die leichte Oxydirbarkeit zu Phtaleïn mit den Phtalinen anderer Phenole theilt.

Proskauer.

Untersuchungen über secundäre und tertiäre Azoverbindungen (III.) von R. Meldola (*Chem. Soc.* 1885, I, 657—668). Paranitrobenzolazophenol, $NO_2 . C_6H_4N:NC_6H_4OH$, dargestellt durch Diazotiren von *p*-Nitroanilin und Mischen mit alkalischer Phenollösung, krystallisirt aus Alkohol in goldglänzenden Blättchen, Schmelzpunkt 183—184°. Schwefelammonium reducirt dasselbe zu *p*-Amidobenzolazophenol, einer bei 181° schmelzenden Base. Wird diese diazotirt und mit Ammoniak versetzt, so tritt die schon bei analogen Reactionen (vergl. *diese Berichte* XVII, 625 und 626) beobachtete unbeständige blaue Farbe auf. Wird das Product der Diazotirung mit alkalischer Phenollösung gemischt, so resultirt Phenolazobenzolazophenol, $C_6H_4N_2[NC_6H_4OH]_2$, ein braunes Pulver, das sich in Alkalien mit rother, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. *p*-Nitrobenzolazoresorcin, $NO_2C_6H_4N{=}NC_6H_3(OH)_2$, ist ein ziegelrothes Pulver; *p*-Amidobenzolazoresorcin eine braune krystallinische Substanz, löslich in Säuren und Alkalien; seine Diazoverbindung vereinigt sich von neuem mit Resorcin. Auch mit *α*- und *β*-Naphtol und mit Salicylsäure verbindet sich das *p*-Nitrodiazobenzol. Die Producte lassen sich durch Schwefelammonium reduciren und die Amidoverbindungen wieder diazotiren und mit einem neuen Molekül Phenol vereinigen. Ferner verbinden sich die Diazoverbindungen der beiden Rosaniline in alkoholischer Lösung mit Phenolen zu orangerothen Farbstoffen, die indess keinen Werth für die Technik zu haben scheinen. Schotten.

Ueber ein im käuflichen Phenylhydrazin enthaltenes Product von E. v. Meyer (*Journ. f. pr. Chem.* 32, 430). Beim Vermischen von Phenylhydrazin mit Benzol scheidet sich ein krystallinischer Körper in kleinen, fettig anzufühlenden Blättchen aus. Er ist schwefelhaltig, schmilzt bei 96°, ist höchst unbeständig und zersetzt sich sogar schon beim Liegen an der Luft. Seine Untersuchung wird noch fortgesetzt. Schotten.

Ueber die Reductionsproducte der Nitroazokörper und über Azonitrolsäuren von J. V. Janowsky (2. Folge) (*Monatsh. f. Chem.* 6, 455—466). Die Resultate sind bereits grösstentheils in *diesen Berichten* XVIII, 1133 mitgetheilt. Nachzutragen ist folgendes: Wenn man *m*-Dinitroazobenzol (p. 1133 l. c.) mit Ammoniumhydrosulfid so lange behandelt, bis Alkalien graubraune Färbung erzeugen, dann die Lösung mit Salzsäure bis zur Neutralisation versetzt, so fällt *m*-Diamidoazobenzol aus; selbiges schiesst aus Alkohol in gelben Krystallen an, bildet krystallisirte Salze und färbt Wolle wie Seide schön gelb. Wird *p*-Dinitroazobenzol in alkoholischer, etwas Aceton enthaltender Lösung mit Ammoniumhydrosulfid versetzt und so lange gekocht, bis die Blaufärbung mit Alkalien verschwindet, dann Salz-

säure zugesetzt, ohne dass die entstandene gelbe Fällung sich löst, so fällt *p*-Diamidoazobenzol aus: die Base bildet goldgelbe Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 142°, liefert krystallisirte Salze, und färbt Seide prächtig gelb. — Da die vom Verfasser beschriebenen Nitrolsäuren (vgl. l. c. p. 1137) stets niedrigeren Wasserstoffgehalt zeigten, als den gegebenen Formeln entspricht, so nimmt er an, dass sie 1 Atom Wasserstoff weniger, und die Gruppe (NOH) an 2 Kohlenstoffen gebunden enthalten, so dass z. B. die Mononitrolsäure die Formel $C_6H_5N:NC_6H_3:N(OH)$ erhalten würde. Gabriel.

Ueber Cyanhydrine von Nitrosoverbindungen von E. Lippmann und F. Fleissner (*Monatsh. f. Chem.* 6, 537—545). 1 Molekül alkalifreies Cyankalium wird mit 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin am Rückflusskühler gekocht, bis die alkoholische Lösung aus dunkelgrün in goldbraun übergegangen ist, wobei Ammoniak und Dimethylamin entweichen; man wäscht den entstandenen dunkelen Niederschlag mit Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol um, wobei himbeerrothe Krystalle resultiren, die in Alkohol und Aether schwer, in Chloroform leicht, und nicht in Ligroïn löslich sind, bei 221—222° schmelzen und das Cyanhydrin des Nitrosodimethylanilins, $(N(CH_3)_2 . C_6H_4 . NO)_2NCH$, darstellen. Dasselbe zerfällt, in salzsaurer Lösung mit Zinnchlorür oder Zinkstaub reducirt, in Dimethylphenylendiamin (Sdp. 256°, Schmp. 41°) und Ammoniumformiat und geht (in alkoholischer Lösung) mit mehreren aromatischen Körpern Verbindungen ein, welche Metallglanz und Flächenschimmer zeigen, durch Kochen mit Wasser gespalten und durch Umkrystallisiren aus Wasser verändert werden. Derartige Verbindungen sind: $2C_{17}H_{21}N_5O_2 + C_6H_6$, resp. $+ C_6H_5NO_2$, resp. $+ C_6H_5NH_2$, resp. $+ C_9H_7N$ (Chinolin), resp. $+ C_6H_5 . OH$. Ferner entstand unter Umständen $3C_{17}H_{21}N_5O_2 + C_6H_5NH_2$. Nitrosodiäthylanilincyanhydrin, $C_{21}H_{29}N_5O_2$, entsteht analog der Methylverbindung, wenn man die alkoholische Lösung des Anilinderivates mit Cyankalium bis zum Verschwinden des ersteren kocht; es bildet kleine rothgelbe, bei 169—171° schmelzende Krystalle. Gabriel.

Ueber Para- und Orthophenylchinolin von W. La Coste und C. Sorger (*Ann.* 230, 1—42). Diphenyl, welches man zweckmässig in einem durch Zeichnung erläuterten Apparat (s. Orig.) dargestellt, wird auf übliche Weise in *p*-Amidodiphenyl, und dieses (34 g) mittelst 75 g Glycerin, 65 g concentrirter Schwefelsäure und 20 g Nitrobenzol in *p*-Phenylchinolin, Schmelzpunkt 110—111°, Siedepunkt 260° bei 77 mm Druck übergeführt (vergl. *diese Berichte* XV, 561)[1]); die

[1]) Ganz reines *p*-Bromchinolin (l. c. p. 588) erstarrt in der Kälte und schmilzt bei 24°. Die durch Abgiessen des weniger leicht erstarrenden Antheils gereinigte Base siedet bei 284°.

Base ist sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwieriger in Aether und Petroläther löslich, bildet blau fluorescirende Salze (Chromat ausgenommen), hat die Dichte 1.1945 bei 20° und krystallisirt rhombisch (a:b:c = 0.9887 : 1 : 2.8906; P, o P; Zeichnung und Beschreibung der Krystallisationen s. i. Orig.). Das saure Tartrat, $C_{15}H_{11}N.C_4H_6O_6 + 3H_2O$, schmilzt bei 153° und bildet silberglänzende Blättchen; das Dichromat, $(C_{15}H_{11}N.)H_2C_{12}O_7$, rothgelbe, bei 136° schmelzende Nadeln. Die Base vereint sich mit Halogenalkylen zu gelben, gut krystallisirten Körpern, z. B.: $C_{15}H_{11}N.JCH_3 + 2H_2O$ (Schmp. 194°; löslich bei 20° in 306, bei 100° in 3—4 Theilen Wasser; wurde in das Chlorid und Platinsalz übergeführt); $C_{15}H_{11}N.JC_2H_5 + 1$ oder $2H_2O$ (Schmp. 169°). Durch Reduction der Base mit Zinn und Salzsäure, Entzinnen der Lösung und Eindampfen des Filtrats vom Schwefelzinn im Schwefelwasserstoffstrom erhält man salzsaures Tetrahydro-*p*-phenylchinolin, $C_6H_5.C_9H_{10}N.HCl + 1^1/_2H_2O$, in farblosen, bei 204° schmelzenden, bei 130° erweichenden Nadeln, welche durch Wasser, worin sie ziemlich schwer löslich, partiell zerlegt werden und sich leicht in Alkohol und Chloroform, schwieriger in Benzol, nicht in Aether und Schwefelkohlenstoff lösen: die freie Base fällt aus ihren Lösungen (Wasser, Alkohol, Aether) harzartig und scheint an der Luft veränderlich; ihr Pikrat stellt gelbe Nädelchen (Schmp. 165°) dar. Das Chlorhydrat liefert mit Schwefelsäure und der berechneten Menge Natriumnitrit Nitrosotetrahydro-*p*-phenylchinolin, $C_{15}H_{14}N.NO$, in gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 111—112°, welche sich leicht in Benzol und Chloroform, schwieriger in Alkohol, Aether und Petroläther lösen. Das Acetylproduct der Tetrahydrobase (Nadelbüschel) schmilzt bei 99—100°, das Benzoylproduct (Tafeln) bei 137°; beide sind alkohollöslich.

Methyltetrahydro-*p*-phenylchinolin: das Chlorhydrat, $C_{15}H_{14}NCH_3.HCl$, entsteht durch Zinn und Salzsäure aus *p*-Phenylchinolinmethylchlorid (s. o.) in feinen Nadeln, welche sich in Chloroform und Alkohol, nicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen und sich durch Wasser zersetzen: das Platinsalz bildet ein röthliches Pulver. Das Jodhydrat (derbe Krystalle) entsteht analog dem Chlorhydrat, das Pikrat (gelbe Blättchen) schmilzt bei 147°; das Jodmethylat, $C_{15}H_{14}NCH_3.CH_3J + H_2O$ (gelbe, blättrige oder prismatische Krystalle), schmilzt bei 194—195°. *p*-Phenylchinolin liefert 1) in Eisessig mit rauchender Salpetersäure erwärmt: Mononitrophenylchinolin, undeutlich krystallinisch, löslich in den üblichen Mitteln, bei 173° schmelzend, zeigt basische Natur (Platinsalze); 2) beim Eintragen in rauchende Salpetersäure: Dinitrophenylchinolin, gelblichweisse Kryställchen vom Schmelzpunkt 208°, löslich in Alkohol und Benzol, nicht in Wasser und Aether;

3) durch kalte, rauchende Schwefelsäure: α- und β-Phenylchinolinsulfosäure, welche durch die Ammoniaksalze (dasjenige der α-Säure ist schwerer löslich) geschieden werden; die α-Säure, $C_{15}H_{11}NSO_3 + 2H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, bei 300° sich bräunenden Nadeln, ist unlöslich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, giebt bei der Oxydation mit Permanganat *p*-Sulfobenzoësäure (enthält also (SO_3H) im Phenylradical), bildet ein wasserfreies Ammoniumsalz und ein Natriumsalz mit $1H_2O$. Die β-Säure, $C_{15}H_{11}NSO_3 + H_2O$, tritt in Schuppen auf, ist in Alkohol schwer, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform nicht löslich und schmilzt noch nicht bei 300°; ihr Ammoniumsalz ist wasserfrei.

α-Phenylchinolin, analog der *p*-Verbindung aus *o*-Nitrodiphenyl etc. gewonnen und durch das Dichromat gereinigt, ist ein hellgrün fluorescirendes Oel, in Wasser fast unlöslich und siedet zwischen 270—276°, unter 80 mm Druck; sein Platinsalz bildet gelbe Nadeln, sein Dichromat röthlichgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 125—126°, und sein Jodmethylat gelbe, bei 163° schmelzende Tafeln, aus welchen das entsprechende Chlorid und das Platinsalz (gelblichrothe Krystallwarzen vom Schmelzpunkt 192—193°) bereitet wurde.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Dichinolyle (II) von Otto W. Fischer (*Monatsh. f. Chem.* 6, 546—555). 20 g Diphenylinchlorhydrat, $C_{12}H_8(NH_2)_2 2HCl$ (welches im Gegensatz zu Schulz' Angaben (*Ann.* 207, 348) leicht krystallisirt), werden mit 10 g Nitrobenzol, 48 g Glycerin und 40 g engl. Schwefelsäure am Kühler 1½ Stunden erhitzt, dann mit Natronlauge versetzt, die schwarze, theerige Fällung mit Wasser gewaschen und mit Benzol ausgekocht; die Benzolauszüge hinterlassen beim Verdunsten 7 g Rohbase, welche in Salzsäure gelöst, mit Zinnchlorür von Verunreinigungen befreit, nach der Entzinnung (mit H_2S) mit berechneter Menge Schwefelsäure versetzt, eingedampft und als Sulfat mit Alkohol gewaschen wurde. Die Base schmilzt bei 148° (unc.), krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen, löst sich in Benzol, nicht in Wasser und wird als δ-Dichinolyl (B_2—B_4) bezeichnet. Salze: $C_{18}H_{12}N_2 . 2HCl$, feine Nadeln; $C_{18}H_{12}N_2 . H_2SO_4$, Blättchen; $(C_{18}H_{12}N_2)H_2PtCl_6 + H_2O$, röthlich-krystallinisch; das Pikrat schmilzt bei 268°. Die Base giebt mit überschüssigem Jodmethyl 3—4 Stunden auf 100° erhitzt Monojodmethyldichinolyl, $C_{18}H_{12}N_2 . CH_3J$, in gelben, seidenartigen, bei 83° erweichenden, bei 126° schmelzenden Nadeln, liefert mit Bromwasser ein orangegelbes Additionsproduct, $C_{18}H_{12}N_2 . Br_4$, und mit wenig Wasser und mehr als 6 Molekülen Brom erhitzt eine Verbindung, $C_{18}H_{10}Br_2N_2$, welche noch nicht bei 280° schmilzt, geht schliesslich durch 4stündiges Erhitzen mit 1.5 Theilen concentrirter und 3 Theilen rauchender Schwefelsäure auf 170—200° in eine Disulfonsäure, $C_{18}H_{10}N_2(HSO_3)_2$,

über, welche glänzend weisse, vierseitige, schwer in Wasser lösliche, noch nicht bei 300° schmelzende Tafeln darstellt und ein Baryumsalz, $[C_{18}H_{10}(SO_3)_2N_2]Ba + 3H_2O$, (feine Nadeln) bildet (vergl. Ostermayer und Henrichsen, *diese Berichte* XVII, 2450). Gabriel.

Ueber das Parachinanisol von Zd. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 6, 760—784). 78 g Anisidin, 50 g Nitranisol, 320 g Glycerin und 125 g engl. Schwefelsäure werden am Rückflusskühler 2 Stunden und nach Zusatz von 50 g Schwefelsäure noch 2 Stunden erhitzt, darnach unverändertes Nitranisol mit Dampf abgeblasen, aus dem Reactionsproduct durch Alkali Anisidin und Chinanisol abgeschieden und letzteres durch sein schwerer lösliches saures Sulfat von ersterem getrennt. Chinanisol, $C_{10}H_9NO$, ist ein schwach gelbliches Oel, wird grünlich und schliesslich rothviolett, schmeckt brennend, riecht nicht unangenehm, ist nicht wasserlöslich, siedet bei 304—305° [740 mm] unc. resp. ganz unzersetzt bei 193° [50 mm] und bei 186° [35 mm], hat die Dichten 1.665, 1.1542, 1.1402 bei 0°, 20°, 50° und liefert mit Jodwasserstoffsäure (1.96) *p*-Oxychinolin. Die Salze des *p*-Chinanisols fluoresciren blau in wässriger Lösung und geben, wie Chinin, mit Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung resp. grüne Fällung. $C_{10}H_9NO.HCl + 2H_2O$, Prismen; $(C_{10}H_9NO)_2H_2SO_4$, Nadeln; $C_{10}H_9NO.H_2SO_4$, Prismen; $(C_{10}H_9NO)_2H_2Cr_2O_7$ und $(C_{10}H_9NO)_2H_2PtCl_6 + 4H_2O$ goldgelbe Nadeln resp. Prismen. Das Jodmethylat bildet goldglänzende Nadeln und schmilzt bei 235°, das Pikrat bei 203—204°. Durch Zinn und Salzsäure geht Chinanisol über in Tetrahydrochinanisol, $C_{10}H_{13}NO$ (Thallin genannt, weil die Base und ihre Salze mit fast allen Oxydationsmitteln, z. B. $FeCl_3$, Grünfärbung geben). Thallinchlorhydrat wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aetheralkohol von anhaftendem Chinanisol befreit. Das Thallin ist sehr schwer in kaltem, wenig besser in heissem Wasser, schwierig in Petroläther, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich, bildet dicke, bei 42—43° schmelzende Prismen, siedet bei 283° [735 mm] (unc.). Salze: $C_{10}H_{13}NO.ClH$, Prismen; $(C_{10}H_{13}NO)_2H_2SO_4 + 2aq.$, Nadeln; das Tartrat, Zinn- und Zinkdoppelsalz und Pikrat (Schmp. 162°) krystallisiren gleichfalls. Acetylthallin stellt breite, bei 46—47° schmelzende Prismen dar. Mit 5 Theilen Brom übergossen verwandelt sich Thallin in eine gelbe Substanz, welche aus siedendem Xylol als gelbes Pulver von der Formel $C_{10}H_6Br_3NO$, Schmp. 193—194°, ausfällt. Die Thallinsalze sind gute Antipyretica. Aus einem Gemisch von 1 Mol. Thallin und 1 Mol. Jodmethyl (in der 8fachen Aethermenge) fallen zunächst (12 Stunden) glatte Nadeln (A), in weiteren 24 Stunden Nadeln (B) aus, und nach dem Verdunsten bleibt ein Oel (C). (A) ist basisches Thallinjodhydrat $(C_{10}H_{13}NO)_2HJ$ vom Schmp. 155—156°, (B) ist

quartäres Dimethylthallinjodid, $C_{10}H_{12}NO(CH_3)_2J$, welches unter Gasentwicklung bei 223—224° schmilzt, aus Wasser mit $1H_2O$ krystallisirt und sich ins Chlorid resp. Platinsalz (wasserfrei) überführen lässt. (C) ist Methylthallin, welches, nach dem Reinigen farblos, allmählich röthlichbraun wird, anders als Thallin riecht, bei 277° bis 278.5° (unc.) siedet, in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid kirschroth wird, ein gut krystallisirendes Chlorhydrat und ein in absolutem Alkohol schwerlösliches Sulfat $C_{11}H_{15}NO.H_2SO_4$ bildet. Während Methylthallin als Nebenproduct auftritt, gewinnt man aus Aethyljodid und Thallin als Hauptproduct Aethylthallin: letzteres wird der mit der berechneten Menge Alkali versetzten Lösung des Reactionsproducts durch Aether entzogen, von Thallin befreit, ist wasserunlöslich, siedet bei 287—287.5° und bildet meist hygroskopische Salze, z. B. $C_{10}H_{12}NOC_2H_5.HCl$ [Tafeln]. Aethylthallinäthyljodid bleibt in der von Aethylthallin befreiten wässrigen Lösung zurück und wird durch Eindampfen als erstarrendes Oel abgeschieden; es schmilzt bei 131—133° unter Gasentwicklung und liefert ein Chlorid und ein wasserfreies Platinsalz, welche beide krystallisiren. Aus Thallin und Benzylchlorid wird neben einem quaternären Chlorid eine Base erhalten, und zwar anscheinend Benzylthallin, weil sie wie die Aethyl- und Methylverbindung mit Eisenchlorid Rothfärbung giebt. Gabriel.

Ueber die Constitution der Haloïdderivate des Naphtalins (VI) von R. Meldola (*Chem. Soc.* 1885, I, 497—527). Die Abhandlung enthält die Beschreibung einer grossen Anzahl von Brom-, Jod-, Bromnitro- und Jodnitroderivaten des Naphtalins, der Naphtylamine und Naphtole; ausserdem theoretische Betrachtungen über den Verlauf der Substitutionen und über die complicirten Isomerieverhältnisse.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Anthragallol von Georg von Georgievics (*Monatsh. f. Chem.* 6, 754—759). Reines Anthragallol wird mit grossem Ueberschuss von Ammoniak 20—30 Minuten gekocht, die Lösung zur Trockniss verdunstet und der braune Rückstand 1—2 mal aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt; man gewinnt dabei schwarze, grünlich schimmernde Nadeln oder ein rothbraunes, krystallinisches Pulver von Anthragallolamid, $C_{14}H_9O_4N$, welches sich nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser löst, mit Alkalien eine blaue, mit Schwefelsäure, Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol u. s. w. intensiv rothe Lösungen giebt. In siedender, alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt, bildet das Anthragallolamid eine stickstofffreie, gelbe Substanz, welche bei 185° erweicht, bei 190—200° schmilzt und vielleicht ein neues Dioxyanthrachinon (OH : OH = 2 : 3) darstellt. Anthragallol liess sich sulfoniren, aber nicht nitriren.

Gabriel.

Studien über Pyridinabkömmlinge von H. Weidel und F. Blau (*Monatsh. f. Chem.* 6, 651—666). 30 g Bibrompyridin (vergl. A. W. Hofmann, *diese Berichte* XII, 988) werden mit Kali (ca. 5 pCt. mehr als theoretisch erforderlich) und 80 ccm absoluten Alkohol in einer Stahlröhre 24 Stunden auf 160° erhitzt. Aus der Reactionsmasse verdunstet man den Alkohol, bläst unverändertes Bibrompyridin ab und schüttelt den stark alkalisch gemachten Destillationsrückstand mehrmals mit Aether (A) aus: die verbleibende alkalische Lösung wird mit Kohlensäure gesättigt und ebenfalls mit Aether (B) extrahirt. Die Substanz aus (A) wird in Salzsäure gelöst, mit Quecksilberchlorid gefällt (die ersten, dunkelen Fällungen sind zu beseitigen), die Fällungen mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Lösung filtrirt, concentrirt, mit Soda zersetzt, mit Aether extrahirt, und so ein Oel, Dioxypyridindiäthyläther, $C_5H_3N(OC_2H_5)_2$, gewonnen, welches unter Zersetzung bei 242—246° [749.9 mm] siedet, der Aether bildet ein zerfliessliches Chlorhydrat und Nitrat, giebt ein Platinsalz, $(C_9H_{13}NO_2)_2H_2PtCl_6$, in chromgelben Nädelchen (asymmetrisch), ein Quecksilberdoppelsalz, $C_9H_{13}NO_2 . HCl, HgCl_2$, in feinen Krystallen (Schmp. 104.5—106°) und geht durch 48stündiges Erhitzen mit 10 Theilen Jodwasserstoffsäure auf 120° und darauf folgende Digestion des jodhaltigen Reactionsproductes mit Aetzkali bei 190—200° in Dioxypyridin über, welches der angesäuerten Schmelze mit Aether entzogen wird, gelblichweisse Krystalle darstellt, süsslich-brennend schmeckt, bei 237—239° unter vorangehender Schwärzung schmilzt und zerfällt, sich kaum in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol, fixem und kohlensaurem Alkali, sowie in Säuren löst und mit König's und Geigy's Dioxypyridin (*diese Berichte* XVII, 1835) identisch sein dürfte. Aus der Lösung (B) krystallisirt Dioxypyridinmonoäthyläther, $C_5H_3N(OH)(OC_2H_5)$, welcher nach dem Reinigen bei 127—128° schmilzt, nicht ohne Zersetzung flüchtig ist, durch Kalischmelze in obiges Dioxypyridin übergeht, sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aetheralkohol löst und farblose Tafeln bildet (Triklin; a : b : c = 0.97408 : 1 : 1.01795; $\xi = 93^0 1'$; $\eta = 88^0 29'$; $\varphi = 91^0 04'$; 100, 010, 021, 111, $\bar{4}34$, $5\bar{4}5$); seine Salpetersäureverbindung, $C_5H_3N(OH)(OC_2H_5), HNO_3$, stellt breite Blätter, sein Platinsalz, $(C_7H_9NO_2)_2H_2PtCl_6$, Nadelbüschel (Triklin; a : b : c = 1.235 : x : 1; 100, 110, 001, $\bar{1}02$) dar. — Der Diäthyläther wird mit besserer Ausbeute und ohne dass gleichzeitig mehr als Spuren Monoäther entstehen, erhalten, wenn man Brompyridin mit Natriumäthylat (100 pCt. Ueberschuss) 48 Stunden auf 150° erhitzt. — Aus Monobrompyridin, welches durch Bromiren in obiges Dibrompyridin übergeht (Hofmann, l. c.) wird in analoger Weise durch alkoholisches Kali Aethoxypyridin, eine farblose, unter 200° siedende Flüssigkeit, erhalten, welche mit

Jodwasserstoffsäure in 36 Stunden bei 110—120° in β-Oxypyridin (Fischer und Renouf, *diese Berichte* XVII, 763; 1896) übergeht: Mono- und Dibrompyridin enthalten, also 1 Br in *m*-Stellung, und im Bibrompyridin dürften die Bromatome symmetrische (ββ') Stellung einnehmen, da es bei den verschiedenen Behandlungsweisen nur einen Monoäthyläther giebt.

Gabriel.

Notiz über das Hydrobromapochinin von Paul Julius (*Monatsh. f. Chem.* 6, 750—753). 1 Theil Chininhydrat und 3 Theile Wasser werden im Einschlussrohr bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt und nach dem Zuschmelzen des Rohres 1 Stunde auf 100° erhitzt. Die resultirenden Krystalle werden abgesaugt und stellen, aus Wasser umkrystallisirt, bromwasserstoffsaures Hydrobromapochinin, $C_{19}H_{23}N_2BrO_2(HBr)_2 + H_2O$, in zarten, zu Kugeln vereinten Nadeln dar, welche mit Soda die freie Base liefern, die ein amorphes, nicht in Wasser, ziemlich schwer in Aether, leicht in Alkohol lösliches, bei 209—210° schmelzendes Pulver darstellt. Das Hydrobromat giebt, mit Chlorsilber behandelt und mit Platinchlorid versetzt, ein blassröthlichgelbes Platinsalz, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 . H_2PtCl_6 + 3H_2O$.

Gabriel.

Ueber Cupreïn und Homochinin von O. Hesse (*Ann.* 230, 55—73). Zur Darstellung des Cupreïns (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 612) wird cupreïnhaltiges Chininsulfat in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Natronlauge übersättigt, die alkalische Lösung zweimal mit Aether extrahirt und in der Wärme mit Schwefelsäure neutralisirt, worauf sich alsbald Cupreïnsulfat abscheidet. Letzteres wird mit Ammoniak zersetzt und sogleich mit Aether behandelt, welcher beim Erkalten Cupreïnkrystalle abscheidet, die man mit Chloroform von Chinin befreit und nochmals aus Alkohol umkrystallisirt oder durch Lösen in Schwefelsäure, Fällen mit Ammoniak, Aufnehmen in Aether reinigt. Das Cupreïn, $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O$, wird erst bei 120—125° wasserfrei und schmilzt alsdann bei 198°, ist sehr schwer in Aether und Chloroform, leichter in Alkohol löslich, und letztere Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelrothbraun, durch Chlor und Ammoniak dunkelgrün, dreht stark links, bildet mit Säuren neutral reagirende und saure Salze; erstere färben kochendes Wasser gelb: $(C_{19}H_{22}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 6H_2O$ (Nadeln), $C_{19}H_{22}N_2O_2 . H_2SO_4 + H_2O$ (derbe Prismen), $C_{19}H_{22}N_2O_2 . HCl + H_2O$ (Nadeln), $C_{19}H_{22}N_2O_2(HCl)_2$ (derbe Prismen), $(C_{19}H_{22}N_2O_2)_2H_2PtCl_6 + 4H_2O$ (flockig), $C_{19}H_{22}N_2O_2 . H_2PtCl_6 + H_2O$ (platte Nadeln), $(C_{19}H_{22}N_2O_2)_2C_4H_6O_6 + 2H_2O$ (Nadeln); das neutrale Rhodanat bildet ebenfalls Nadeln. Cupreïn (1 Molekül) löst sich ferner in Alkali (etwas mehr als 1 Molekül): die Kalium-, Calcium- und Natriumverbindung sind Gallerten, letztere geht in Blättchen über; die Blei- und Silberverbindung sind

flockig. Mit Essigsäureanhydrid auf 85° erwärmt giebt die Base Diacetylcupreïn vom Schmelzpunkt 88°, welches ziemlich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Chloroform löslich ist (ebenso wie ihr Chlorhydrat), sechsseitige Tafeln bildet und ein amorphes Platinsalz, $C_{19}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2 . H_2PtCl_6 + 3H_2O$, liefert. Cupreïn wird durch Salzsäure (s. G. 1.125) bei 140° in einigen Stunden völlig in Apochinin verwandelt, welches sich mit Eisenchlorid dunkelbraunroth, und — wenn man jede Erwärmung vermeidet — durch frisches Chlorwasser und überschüssiges Ammoniak dunkelgrün färbt. Versuche, das Cupreïn, $C_{19}H_{20}N_2(OH)_2$, in Chinin, $C_{19}H_{20}N_2(OCH_3)(OH)$, überzuführen im Sinne der Gleichung $C_{19}H_{21}MN_2O_2 + CH_3J = MJ + C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O_2$, blieben erfolglos, indem, wenn M = Ag, Cupreïnmethylhydroxyd, und wenn M = Na, eine Verbindung von Cupreïnnatrium mit Cupreïnmethyljodid, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . CH_3J$, resultirte. Letzteres gewinnt man bequemer aus den Componenten: es stellt wasserfreie, sehr schwer in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, sehr leicht in Säuren und Alkalien lösliche Nadeln dar; es wurde in $C_{19}H_{22}N_2O_2 . CH_3Cl$ (Nadeln), $C_{19}H_{22}N_2O_2 . CH_3 . PtCl_6H + 2H_2O$ (krystallinisch), $(C_{19}H_{22}N_2O_2CH_3)_2SO_4$ (Nadeln), und letzteres durch Baryt in Cupreïnmethylhydroxyd, gelbe, amorphe, wasserlösliche Blättchen, übergeführt. Die Silberverbindung des Cupreïnmethyljodids giebt mit Jodmethyl Cupreïndimethylhydroxyd, welches eine basische, rothgelbe, wässerige Lösung liefert, die mit Salzsäure und Jodkalium Cupreïndimethyljodid, $C_{19}H_{22}N_2O_2(CH_3J)_2 + 5H_2O$, in glänzenden, rothen Blättern abscheidet. Bringt man Alkalicupreïn mit der äquivalenten Menge Chininchlorhydrat in wässeriger Lösung zusammen, so fällt ein wesentlich aus Homochinin bestehender Niederschlag: $C_{19}H_{21}NaN_2O_2 + C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCl - NaCl = C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_{19}H_{22}N_2O_2$; die Base krystallisirt mit $4H_2O$.

Gabriel.

Ueber Benzoylecgonin und dessen Ueberführung in Cocaïn von Zd. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 6, 556—562). Verfasser hat ebenso wie W. Merck (*diese Berichte* XVIII, 1594) gefunden, dass ein neues, aus Cocablättern isolirtes Alkaloïd Benzoylecgonin, $C_{16}H_{19}NO_4 + 4H_2O$, ist; es bildet Prismen, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol, nicht in Aether, leicht in Säuren und Alkalien, schmilzt bei 90 — 92°, zuweilen erst bei 120° ja 140°, erstarrt dann wieder und schmilzt dann bei 192—193°: die Schwankung des Schmelzpunktes hängt mit dem Entweichen des Krystallwassers zusammen. Das Goldsalz, $C_{16}H_{19}NO_4HCl . AuCl_3$, bildet gelbe Blätter; auch die übrigen Salze krystallisiren leicht, das Chlorhydrat am schwierigsten. Die Base wird durch concentrirte Salzsäure (3 bis 4 Stunden bei 100°) in Benzoësäure und Ecgonin (Schmelzp. 198 bis 199°), $C_9H_{15}NO_3$, zerlegt, und geht durch Digestion mit Jod-

methyl, Methylalkohol und Natriummethylat (3 Stunden bei 100°) zum geringen Theil in Cocaïn (Methylbenzoylecgonin) über, während ein andrer Theil in Ecgonin und Benzoësäure und der Haupttheil nicht verwandelt wird. Die nämliche Synthese des Cocaïns hat später W. Merck (*diese Berichte* XVIII, 2264) mitgetheilt.

Gabriel.

Untersuchungen über das Papaverin von Guido Goldschmiedt (*Monatsh. f. Chem.* 6, 667—701; vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 449). Verfasser beweist durch zahlreiche Analysen des Papaverins und seiner Derivate, dass dieser Base die zuerst von Merck aufgestellte Formel $C_{20}H_{21}NO_4$, nicht Hesse's Formel $C_{21}H_{21}NO_4$ zukommt. Das reine Alkaloïd schmilzt bei 147—148°, krystallisirt rhombisch (a : b : c = 0.3193 : 1 : 0.4266; 010, 011, 110), löst sich spurenweis in siedendem Wasser, leicht in kochendem Alkohol, Benzol und in Essigsäure, weniger leicht in Aether und färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure erst beim Erwärmen und zwar intensiv violett. Monobrompapaverin schmilzt bei 144—145° und krystallisirt monoklin (a : b = 0.5496 : 1; η = 103° 22.2'; 001, 110, 120). Salze des Papaverins: $C_{20}H_{21}NO_4 . HCl$ schmilzt bei 220—221° unter Schäumen und Bräunung (monoklin; a : b : c : = 0.8296 : 1 : 0.5835; η = 92° 20.7'; 100, 011, 110); $C_{20}H_{21}NO_4 . HBr$ schmilzt bei 213 bis 214° unter Gasentwickelung und vorangehendem Erweichen (monoklin; a : b : c = 0.8275 : 1 : 0.5778; η = 92° 6.7'; 100, 011, 110). $C_{20}H_{21}NO_4 . HJ$ schmilzt bei 200° unter Schäumen ohne Dunkelfärbung [dimorph: 1) isomorph mit dem Chlorhydrat; 2) monoklin; a : b : c = 1.305 : 1 : 2.1222; η = 91° 0.8'; 001, 011, 110]. $C_{20}H_{21}NO_4 . HNO_3$ ist monoklin (a : b : c = 0.8178 : 1 : 0.5495; η = 94° 9.8'; 100, 011, 110). $C_{20}H_{21}NO_4 . H_2SO_4$ ist monoklin (a : b : c = 0.8311 : 1 : 1.3501; η = 92° 29.5'; 001, 012, 111). $C_{20}H_{21}NO_4, C_2H_2O_4$. $C_{20}H_{21}NO_4 . H_2Cr_2O_7$ goldgelbe Nadeln. Die Pikrinsäureverbindung, $C_{20}H_{21}NO_4 . C_6H_3N_3O_7$ stellt quadratische gelbe Tafeln vom Schmelzp. 179° dar. $(C_{20}H_{21}NO_4)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ schmilzt bei 198° und färbt sich von 190° ab dunkel (rhombischer Habitus). $(C_{20}H_{21}NO_4)_2HgCl_2$ (trikliner Habitus). $(C_{20}H_{21}NO_4)_2ZnCl_2$ krystallisirt tetragonal (a : a : c = 1 : 1 : 0.8421; 100, 010, 001, 111). Die Haloïdalkylverbindungen des Papaverins beschreibt Verfasser abweichend von Claus und Hüetlin (*diese Berichte* XVIII, 1576) folgendermaassen $C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3J + 4H_2O$ schmilzt bei 55—60° und zeigt nach dem Entwässern den Schmelzp. 195° (nicht 80°). $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Br + 2^1/_2(?)H_2O$ bildet Tafeln, wird amorph, harzartig zwischen 98—112°, ist bei 140—145° anscheinend ganz flüssig und krystallisirt rhombisch (a : b : c = 0.7037 : 1 : 0.6391; 010, 011, 021, 101, 110, 111, 121). $C_{20}H_{21}NO_4 . C_6H_5 . CH_2Cl + XH_2O$ verhält sich beim

Erhitzen wie die Aethylbromidverbindung und wird schon unter 100° durchsichtig. $(C_{20}H_{21}NO_4 . C_7H_7Cl)_2PtCl_4$ ist nahezu weiss und krystallinisch. Gabriel.

Zur Lösung der Aconitinfrage von Karl Fr. Mandelin (*Arch. Pharm.* (3) **23**, 97—102, 129—141, 161—177). Die Resultate der vom Verfasser mitgetheilten chemisch-pharmakologischen Studien, durch welche derselbe die Aconitinfrage, speziell was die Ursache der Wirkungsdifferenzen betrifft, zu einer befriedigenden Lösung gebracht zu haben glaubt, lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen: Das Japaconitin ist mit dem Aconitin identisch; beide sind chemisch und pharmakologisch gleiches Benzoylaconin. Als den eigentlichen wirksamen Bestandtheil in A. Napellus und höchstwahrscheinlich auch in seinen nächsten Verwandten hat man, unerachtet der klimatischen und Bodenverhältnisse, das Benzoylaconin anzusehen. Neben dem krystallisirenden Benzoylaconin enthalten dieselben mehr oder weniger amorphe Alkaloïde von verhältnissmässig geringer pharmakologischer Wirkung. Das von Schroff in dem A. Napellus neben Aconitin vermuthete, weit giftigere Alkaloïd ist nicht das von diesem benannte Pseudaconitin; sondern Benzoylaconin, wogegen die Wurzeln des Acon. ferox als wirksames Prinzip das Pseudaconitin oder Veratroylaconin enthalten. Das Aconitin und Pseudaconitin sind pharmakologisch identisch; die ungleiche Wirksamkeit und Giftigkeit des A. Napellus, A. japonicum und des A. ferox sind nur durch den ungleichen Aconitingehalt bedingt und nicht, wie bis jetzt angenommen, durch die verschiedene Toxicität der in denselben enthaltenen Alkaloïde. Das Aconitin (resp. Japaconitin) und das Pseudaconitin sind die stärksten aller bis jetzt bekannten Gifte. Die letale Dosis desselben beträgt für Frösche 1.2—2.4 mg pro Kilogramm, für Warmblüter aber nur 0.05—0.075 mg pro Kilogramm Körpergewicht. Das Aconin und Pseudaconin wirken wohl toxisch aber in bedeutend geringerem Grade als ihre Mutteralkaloïde; beide sind wahrscheinlich identisch. Die Aconitine — Benzoyl- und Veratroylaconin — zeigen eine höchst interessante chemische und pharmakodynamische Analogie mit den Alkaloïden der Atropingruppe. — Das im Handel vorkommende Aconitin ist entweder Benzoylaconin oder Veratroylaconin in grösserer oder geringerer Reinheit; die deutschen und französischen Präparate sind Benzoylaconin, die englischen, speziell das von Morson, Veratroylaconin. Die Ursache der Wirkungsdifferenzen der Handelsaconitine besteht hauptsächlich in dem grösseren oder geringeren Gehalt derselben an ihren alkaloïdischen Spaltungsproducten, Aconin (resp. Pseudaconin), welches hier nicht allein als solches, sondern vielmehr in Form von intermediären Spaltungsproducten (die amorphen

Alkaloïde) des Aconitins vorkommt. — Die Prüfung auf Reinheit des Aconitins kann basirt werden 1) auf die Feststellung seiner Krystallinität, des Schmelzpunktes und der Löslichkeitsverhältnisse, 2) auf den Nachweis von Verunreinigungen. Zu letzteren gehören das Aconin und unbekannte harzige oder farbstoffhaltige Substanzen, welche letzteren dem Aconitin besonders hartnäckig anhaften. Das reine Aconitin löst sich in concentrirter Schwefelsäure ganz farblos auf, und darf diese Lösung beim Versetzen mit einem oder zwei Tropfen einer concentrirten Zuckersolution keine Rothfärbung zeigen; ferner muss der gelbe Phosphormolybdänsäureniederschlag des Aconitins sich in wenigen Tropfen Ammoniak ohne Blaufärbung lösen. Als die sicherste und einfachste Methode der Werthbestimmung ist die pharmakodynamische anzusehen. — Das Aconitin hat keine Farbenreaction; die für dasselbe von mehreren Seiten beobachteten und empfohlenen sind durch die Verunreinigungen desselben bedingt. Pseudaconitin unterscheidet sich vom Aconitin durch sein Verhalten 1) zu schmelzendem oder alkoholischem Kalihydrat, 2) zu rauchender Salpetersäure und alkoholischer Kalilösung und 3) gegen Vanadinschwefelsäure. Alle diese Reagentien verhalten sich gegen Aconitin negativ. Bei der ersten Reaction entsteht aus dem Pseudaconitin die Protocatechusäure, bei der zweiten zunächst durch die rauchende Salpetersäure ein gelber Körper, der mit der Lösung von Kali in absolutem Alkohol eine schöne purpurrothe Färbung erzeugt. — Wird Pseudaconitin mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt und darauf mit einem Tropfen Vanadinschwefelsäure versetzt, so entsteht eine violettrothe Färbung.

Das »Napellin« Hübschmann's ist kein eignes Alkaloid, sondern ein variirendes Gemenge u. z. als verändertes aconinreiches, unreines Aconitin oder als unreines aconitinhaltiges Aconin anzusehen. — Acolyctin und Lycoctonin sind nicht mit Aconin (resp. Pseudaconin) identisch. — Soweit die bisherigen Versuche des Verf. ergeben, erleiden Aconitin und Pseudaconitin im thierischen Organismus keine Spaltung. Die Resorption, wie auch Ausscheidung derselben gehen verhältnissmässig rasch vor sich. — Der gerichtlich-chemische Nachweis des Aconitins kann wegen der leichten Zersetzbarkeit desselben und bei dem Mangel an empfindlichen und charakteristischen Specialreactionen nur ausnahmsweise in den allergünstigsten Fällen gelingen; es sind bei der Diagnose der Aconitin-Vergiftung hauptsächlich die Krankheitserscheinungen, sowie der Sectionsbefund zu berücksichtigen. — Statt der bisher üblichen Benennungen: Aconitin, Japaconitin und Pseudaconitin Hübschmann's (resp. Nepalin Flückiger's, Napellin Wigger's und Acraconitin Ludwig's) empfiehlt Verf., Benzoylaconin und Veratroylaconin zu sagen. Proskauer.

Ueber den Schillerstoff der Atropa Belladonna von Heinrich Paschkis (*Arch. Pharm.* (3) 23, 541—543). Verfasser hat den

schon von Richter (*Phytochemie* 1854, 147) und Fassbender (*diese Berichte* IX, 1357) beobachteten Schillerstoff der Atropa Belladonna isolirt. Derselbe bildet gelblichweisse, ausserordentlich feine Nadeln, welche nach ihrem optischen Verhalten als rhombische, sehr steile Pyramiden bezeichnet werden können, schmilzt bei 197—198° und ist stickstofffrei. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer; diese sowie die alkalische, vorzüglich die in Ammoniak, und die alkoholische zeigen prachtvolle blaue Fluorescenz, welche beim Zusatz von Säuren verschwindet. In ihrem Verhalten zeigt die Substanz sehr viel Aehnlichkeit mit dem Aesculin, und unterscheidet sich von demselben durch das Verhalten gegen Säuren, durch die rasche Reduction Fehlingscher Flüssigkeit und vor allem durch den Schmelzpunkt. Dagegen stimmt sie vollkommen mit dem von Eykman (*diese Berichte* XVII, 442) aus der Scopolia japonica dargestellten Scopoletin überein.

Proskauer.

Ueber das Gummiferment. Ein neues diastatisches Enzym, welches die Gummi- und Schleimmetamorphose in der Pflanze bedingt von Julius Wiesner, (*Monatsh. f. Chem.* 6, 592—619). In den Gummiarten und in den in Gummi- und Schleimmetamorphose begriffenen Geweben der Pflanzen findet Verfasser ein charakteristisches sogenanntes Gummiferment vor, welches zu den stärkeumbildenden oder diastatischen Enzymen gehört, sich von diesen aber dadurch unterscheidet, dass es Stärke in Dextrin, nicht aber in eine reducirende Zuckerart umsetzt. Das Auftreten des Fermentes in Zellen, deren Wandungen sich in Grund und Schleim zu verwandeln beginnen, das Eintreten des Fermentes aus dem Zellinhalte in derartige Wandungen, das Zurücktreten ja Verschwinden des Fermentes aus dem Zellinhalte nach beendigter Metamorphose, das Auftreten in den Gummiarten, all' dies lässt schliessen, dass in der Pflanze die Umwandlung der Cellulose in Gummi oder Schleim durch jenes Ferment erfolgt. Der Nachweis des Fermentes (und ebenso des Gummis und Schleims, weil diese fast ausnahmslos etwas Ferment eingeschlossen enthalten) gelingt in der Weise, dass man ein Gemenge von Orcin und z. B. Gummi mit concentrirter Salzsäure kocht; die Flüssigkeit färbt sich roth, dann violett und scheidet eine tiefblaue Fällung ab, welche in Weingeist mit violetter, später blauer Farbe löslich ist. Das Ferment scheint in den der Gummimetamorphose unterliegenden, stärkehaltigen Geweben die Stärke in Dextrin und die Cellulose der Zellhaut in Gummi umzuwandeln und hebt vermuthlich die diastatischen Wirkungen (Umsetzung der Stärke in reducirenden Zucker) auf.

Gabriel.

Ueber das Condurangoglycosid von G. Vulpius (*Arch. Pharm.* (3) 28, 299—302). Verfasser behandelte die Condurangorinde genau nach derselben Methode, welche Tanret bei der Gewinnung des Vincetoxins

aus der Wurzel von Asclepias Vincetoxicum anwandte (*diese Berichte* XVIII, Ref. 119), wobei ein Körper erhalten wurde, dessen wässrige Lösung sich beim Erwärmen trübte und welcher sich in Bezug auf die Beschaffenheit seiner wässrigen Lösungen bei verschiedener Temperatur genau umgekehrt verhält, wie thierischer Leim. Diese Eigenthümlichkeit zeigt auch das von Tanret dargestellte Vincetoxin. Die wässrige Lösung des aus Condurango dargestellten Körpers verhält sich auch insofern analog, als sie zwar nicht direct, aber doch nach vorhergehendem mehrstündigem Erhitzen mit 1 procentiger Schwefelsäure alkalisches Kupfertartrat reducirt. Der Glycosidcharakter der Substanz ist damit ausser Zweifel gesetzt. Das neben Glycose bei Behandlung mit verdünnten Säuren entstehende Spaltungsproduct stellt sich als ein in der Hauptsache in Wasser unlöslicher, amorpher, harzartiger Körper von rothbrauner Farbe dar, welcher wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Verbindungen ist. — Die nicht zu verdünnte wässrige Lösung des Condurangoglycosides wird bei Anwesenheit einer Mineralsäure durch Jodjodkalium braun, durch Kaliumquecksilberjodid weiss gefällt. Chlornatriumüberschuss scheidet das Glycosid aus seiner wässrigen Lösung ab. — Es gehört mithin auch das Condurangoglycosid zu jener von Tanret neugefundenen Gruppe von Verbindungen, welche zwar als Glycoside zu betrachten sind, aber gleichwohl durch verschiedene allgemeine Alkaloïdreagentien gefällt werden und sich weiterhin auch durch Fällbarkeit mittelst Kochsalz auszeichnen. Hierzu gehören neben dem Vincetoxin noch Convallamarin, Digitaleïn, Cedrin, event. auch Glycyrrhizin. Ob das Condurangoglycosid mit dem Vincetoxin vollständig identisch ist, kann nur durch die Elementaranalyse entschieden werden. Proskauer.

Ueber die durch Einwirkung von Salzsäure aus den Albumenoïden entstehenden Zersetzungsproducte von J. Horbaczewski (*Monatsh. f. Chem.* 6, 639—650). ½ k reines, fettfreies Elastin (C = 54.32, H = 5.99, N = 16.74) aus dem Nackenband vom Rind wurde mit 1 L Salzsäure, 1 L Wasser und 25 g Zinnchlorür bis zur Lösung erwärmt und 72 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Als Zersetzungsproducte wurden erhalten: Leucin, Glycocoll, (Amidovaleriansäure ?), Tyrosin, Ammoniak, eine nicht näher definirte salzsaure Verbindung und noch andere, nicht isolirbare Körper. Durch das Fehlen von Glutaminsäure, Asparaginsäure und Schwefelwasserstoff und Auftreten von Glycocoll und nur wenig Tyrosin unter den Zersetzungsproducten des Elastins unterscheidet sich letzteres scharf vom Keratin und vom Eiweiss und ist ferner durch das Fehlen von Glutaminsäure (Schwefelwasserstoff) auch vom Leim und der Hornhautsubstanz verschieden. Gabriel.

Physiologische Chemie.

Einführung von Arsenik nach dem Tode von Frank S. Sutton (*Americ. Chem. Journal* VII, 75—87). Um zu ermitteln, ob Arsenik, welcher nach dem Tode in den Cadaver gebracht wurde, sich auch bis in das Gehirn verbreite, wurde sieben durch Chloroform getödteten Hunden 24 Stunden nach dem Tode je 3 g arsenige Säure in etwa 50 ccm Wasser durch das Maul in den Magen eingeführt, die Körper dann begraben und nachdem sie 3 Tage bis $3^1/_2$ Monate in der Erde gelegen, ausgescharrt und die Leber, Nieren und Gehirn der chemischen Untersuchung unterworfen. In allen Fällen fand sich Arsenik in den untersuchten Körpertheilen; im Gehirne um so deutlichere Mengen, je länger der Körper nach der Einführung des Giftes in der Erde gelegen hatte, so dass also die Anwesenheit desselben als eine nicht bloss zufällige betrachtet werden kann. Von dem nur drei Tage begraben gewesenen Hunde wurde auch ein Teil des Rückenmarkes untersucht und auch darin Spuren von Arsenik gefunden. Schertel.

Ueber Besonderheiten des chemischen Baues contractiler Gewebe von C. Fr. W. Krukenberg und Henry Wagner (*Zeitschr. f. Biolog.* 21, 25—40). Verfasser geben Nachträge zu früheren Untersuchungen Krukenberg's (*Unters. a. d. physiol. Inst. d. Univ. Heidelberg* 3, 197—220, 1880; 4, 33—63, 1881; *Vergl.-physiol. Studien* I. R., 4. Abth., 44—64, Heidelberg 1881, II. R., 1. Abth., 143—147, 2. Abth., 81—86, 1882, *Sitzungsber. d. Würzburg. phys.-med. Ges.* 1883, 58—63). Sie fanden in einzelnen Portionen Fleischextract statt Carnin reichlich Hypoxanthin und schreiben diesen Befund einer Spaltung des vorhandenen Carnins zu. Hypoxanthin kann bis 260° ohne Zersetzung erhitzt werden. Vom Carnin stellten Verfasser eine salzsaure Platinchlorid-Verbindung dar, in anisotropen Oktaëdern krystallisirend. Sie fanden dasselbe im Fleische von Fröschen und einigen Süsswasserfischen neben anderen gut krystallisirenden, gegen Bleiacetat sich ähnlich wie Carnin verhaltenden Körpern, welche im Alligatoren- und Hummerfleisch das Carnin zu ersetzen scheinen, übrigens nicht in genügender Menge erhalten wurden, um ihre Identität festzustellen. Diese Körper wurden aus dem Bleiessigniederschlage durch Auskochen mit Wasser gewonnen. Reactionen sowie Beschreibung und Abbildung der Krystalle im Original. Der aus Froschmuskel erhaltene Körper schien durch Zersetzung Taurin zu liefern. Aus Krokodilfleisch konnten Verfasser (in Uebereinstimmung mit Liebig und Carius) ca. 1‰ Harnsäure erhalten, welche sich in dem mit Barytwasser, neutralem und basischem Bleiacetat ausgefällten und durch Schwefelwasserstoff entbleiten Extract

desselben beim Stehen ausschied. Eine vergleichende Analyse der hell- und der dunkelrothen Muskeln vom Lachs zeigte erstere reicher an Wasser und ärmer an in Alkohol und Aether löslichen Substanzen. Die dunkelrothe Farbe wird durch Hämoglobin, die hellrothe durch Rodophan bedingt, ein Pigment, welches aus den über Schwefelsäure getrockneten Muskeln durch kochenden Alkohol extrahirt wird. Nach der Verseifung des Extractes kann der Farbstoff den alkalischen Lösungen durch Essigäther, den mit Phosphorsäure angesäuerten durch Petroleumäther, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff entzogen werden. Die Schwefelkohlenstofflösung ist schön purpurroth, die übrigen Lösungen mehr orange; erstere zeigt ein Absorptionsband von E bis F, letztere bei F. Das trockene Pigment färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure oder starker, roher Salpetersäure blau. Herter.

Untersuchungen über den thierischen Stoffwechsel unter dem Einflusse einer künstlich erhöhten Körpertemperatur von N. P. Simianowsky (*Zeitschr. f. Biolog.* 21, 1—24). Verfasser, welcher mit Unterstützung von Rubner arbeitete, konnte bei hungernden Hunden keine oder doch nur ganz unbedeutende Steigerung der Stickstoffausscheidung durch Harn und Koth beobachten, wenn er durch ein einstündiges, warmes Bad die Temperatur der Thiere für mehrere Stunden erhöhte. Dieser Befund stimmt mit dem von Koch (*diese Berichte* XVII, 82) überein. Verfasser konnte bei den nach dem Bade im kleinen Voit'schen Respirationsapparat vorgenommenen Bestimmungen auch keine Erhöhung der Kohlensäureausscheidung constatiren. Er schliesst daher, dass die durch Wärmeretention bedingte Steigerung der Körpertemperatur den Stoffwechsel nicht erhöht, während die durch Infection hervorgerufene fieberhafte Temperatursteigerung mit erhöhtem Stoffwechsel einhergeht. Wird durch antipyretische Mittel (Chinin, Salicylsäure, kalte Bäder) bei infectiösen Fiebern die Körpertemperatur herabgedrückt, so sinkt dabei nicht gleichzeitig die Eiweisszersetzung (Bauer und Künstle, *Deutsch. Arch. f. klin. Med.* 24, 57). Herter.

Untersuchungen über die durch Magensaft unlöslich bleibenden, stickstoffhaltigen Substanzen der Nahrungs- und Futtermittel von A. Stutzer (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 211—221). Fortsetzung zu *Journ. f. Landwirthschaft* 1881, 103, 195, 435; 1882, 473. Betrifft die Löslichkeit der in künstlichem Magensaft unlöslichen stickstoffhaltigen Substanzen in mit Glycerin bereitetem Pankreas-Auszug (mit $^1/_2$—1 pCt. Natriumcarbonat) sowie in reinen Natriumcarbonatlösungen. Die gesammte Menge dieser Substanzen bezeichnet Verfasser nicht mehr wie früher (*diese Berichte* XV, 1592, 2630) als Nucleïn. Herter.

Ueber Trennung des Caseïns vom Albumin in der menschlichen Milch von F. Hoppe-Seyler (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 222—224). Verfasser vertheidigt die Tolmatscheff'sche Methode der Trennung von Caseïn und Albumin (*Medic.-chem. Unters.* Tübingen 1867, 272—278) durch Sättigung der Milch mit Magnesiumsulfat gegen Bemerkungen von Biedert (*Untersuchungen über die chemischen Unterschiede der Menschen- und Kuhmilch*, Stuttgart 1884). Die Nichtfällbarkeit des menschlichen Caseïns durch Säure wurde von Simon, nicht von Biedert, zuerst erwähnt. Cholesterin wurde nicht von Schmitt-Mülheim (*diese Berichte* XVI, 1108) zuerst in der Milch nachgewiesen, sondern für die Kuhmilch von Hoppe-Seyler (*Physiologische Chemie* 1881, S. 725), für die Frauenmilch von Tolmatscheff (l. c.) Herter.

Ueber eine neue Reaction auf Kohlenoxydhämoglobin von Stanislaus Zaleski (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 225—228). Während normales Blut mit schwach salzsaurer oder ammoniakalischer Kupferchlorürlösung sowie mit Kupferoxydsalzen einen chokoladebraunen Bodensatz liefert, giebt kohlenoxydhaltiges ziegelrothe Flocken. (Zu 2 ccm Blut wird ein gleiches Volum Wasser und je 3, 3, 2 resp. 7 Tropfen $^3/_4$gesättigter Kupfersulfat-, -nitrat-, -chlorid- resp. -acetatlösung gesetzt.) Die Reaction gelingt noch nach 12tägigem Stehen des Blutes. Ist dasselbe nicht mindestens zu $^1/_4$ mit Kohlenoxyd gesättigt, so ist obiger Nachweis unsicher. Herter.

Ueber das Vorkommen der Phenacetursäure im Harn und die Entstehung der aromatischen Substanzen bei Herbivoren von E. Salkowski (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 229—237). Vergl. *diese Berichte* XVII, 3010. Der Nachweis von Phenacetursäure, $C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots CO \cdots NH \cdots CH_2 \cdots COOH$, welche im Menschenharn nur spärlich und nicht constant vorkommt, gelingt im Pferdeharn leicht auf folgende Weise. 1 L Harn wird auf 200 ccm verdampft, mit 800 ccm Alkohol aufgenommen, der Auszug verdunstet, in Wasser gelöst, mit Salzsäure stark angesäuert, die Säuren in Aetherlösung übergeführt, aus dieser in wässerig-alkalische, aus dieser nach dem Ansäuern mit Salzsäure wieder in Aetherlösung. Der syrupöse Rückstand des Aetherextractes wird von Aether befreit, mit 50—80 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, die Lösung nach 24 Stunden abfiltrirt, das Filtrat auf circa 15 ccm eingedampft; beim Erkalten krystallisirt in der Regel Phenacetursäure ziemlich rein heraus. — Die grosse Menge der im Pferdeharn ausgeschiedenen Hippursäure (in einem Falle circa 15 g pro Tag) spricht gegen die ausschliessliche oder vorwiegende Entstehung derselben durch Eiweissfäulniss im Darmkanal; Meissner und Shepard sprachen die Cuticularsubstanzen der

Nahrung als Quelle derselben an. Auch gegen die ausschliessliche Entstehung des Phenols im Herbivorenharn durch Eiweissfäulniss erhebt Verfasser Bedenken, anknüpfend an die von Munk und Terek bei Fütterung mit Wiesenheu beobachtete reichliche Phenolausscheidung.

Herter.

Ueber den Einfluss der Leberexstirpation auf den Stoffwechsel von O. Minkowski (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 17—19). Nach Exstirpation der Leber resp. Unterbindung der Lebergefässe sterben Gänse in weniger als 24 Stunden. Sie entleeren nach der Operation einen abnormen, dünnflüssigen Harn, dessen Bestandtheile grösstentheils in Alkohol löslich sind. Während die Harnsäureausscheidung sehr rasch bis auf ein Minimum sinkt, tritt reichlich optisch active Fleischmilchsäure auf (über die Hälfte des Harnrückstandes, in 10 Stunden 2—3 g, welche in normalem Gänseharn fehlt. Der Ammoniakgehalt des Harns findet sich vermehrt.

Herter.

Histochemisches zur Nierenphysiologie von H. Dreser (*Zeitschr. f. Biolog.* 21, 41—66). Die neueren Untersuchungen über die Bildung des Harns lassen keinen Zweifel darüber, dass verschiedene Bestandtheile desselben an verschiedenen Stellen der Niere abgesondert werden. Verfasser suchte nun zu entscheiden, an welcher Stelle der Stoff abgesondert wird, welcher dem Harn die saure Reaction giebt. Zu diesem Zweck injicirte er Fröschen in den Dorsallymphsack Lösungen von Farbstoffen, welche bei wechselnder Reaction ihrer Lösungen die Farbe verändern und untersuchte darauf das Verhalten von Nieren und Harn. »Säurebeständiges Fuchsin« (Handelsmarke »Rubin S«) wird durch Alkalien entfärbt und erhält durch Säure seine rothe Farbe wieder; es wird im Thierkörper nicht zu einer Leukoverbindung reducirt. Während der ersten Stunden nach der Injection dieses Farbstoffs wurde stark roth gefärbter Harn entleert, dessen Färbung Säurezusatz nicht intensiver machte; später wurde weniger Farbstoff, hauptsächlich aber weniger Säure ausgeschieden, denn Säurezusatz erhöhte jetzt die Intensität der Färbung im Harn. Wurde durch Unterbindung der Nierenarterien die Transsudation in die Glomeruli aufgehoben und dann Säurefuchsin injicirt, so blieben die Glomeruli farblos, die Tubuli contorti dagegen erschienen gefärbt, früher als bei nicht operirten Thieren. Phenolphtaleïn, welches nur alkalische Lösungen röthet, wurde in 0.5proc. Sodalösung injicirt. Der darauf ausgeschiedene Harn war farblos, wurde aber auf Zusatz von Natronlauge fuchsinroth. Auf dem farblosen Durchschnitt der Niere rötheten sich auf Zusatz von Natronlauge die Tubuli contorti, nicht aber die Glomeruli. Alizarincarmin, das Natriumsalz der Alizarinsulfosäure, ist

in neutraler Lösung gelbroth und wird durch Alkali blauviolett, durch stärkere Säure gelb. Wurde eine Lösung desselben Fröschen injicirt, so zeigte ihr Harn gelbrothe Farbe und wurde auf Alkalizusatz violett. Innerhalb der Niere war nur in den »vierten Abschnitten« der Harnkanälchen eine abnorme Färbung zu erkennen, theils roth, theils blau. Auf Grund dieser und anderer Beobachtungen hält Verfasser den Schluss für berechtigt, dass das Transsudat der Glomeruli alkalisch reagirt und erst beim Passiren der Tubuli contorti saure Reaction erhält.

Weitere Untersuchungen bezweckten, den Verbrauch von Sauerstoff in den secernirenden Drüsenzellen der Tubuli contorti nachzuweisen. Methylenblau liefert sowohl in alkalischer als in saurer Lösung ein farbloses Reductionsproduct, welches sich durch Oxydation wieder bläut. Nach Injection dieses Farbstoffes in das Blutgefässsystem des Frosches zeigte der Harn einen schwach bläulichen Schimmer; auf Zusatz von Eisenchlorid wurde er intensiv dunkelblau, er enthielt also reducirtes Methylenblau. Aehnlich verhielten sich die Tubuli contorti. (Beim Kaninchen zeigten sich dagegen die Nieren unmittelbar nach dem Tode farblos und bläuten sich auch nicht in Berührung mit Eisenchlorid; wurde die Untersuchung aber 3—4 Stunden nach dem Tode vorgenommen, so trat schon an der Luft binnen einer Minute Bläuung der Tubuli contorti ein. Dies Verhalten erklärt Verfasser durch eine gleichzeitig mit der Reduction der Azogruppe stattfindende Bildung einer schwer oxydirbaren gepaarten Verbindung, welche durch die Wirkung eines Ferments bald wieder zerfällt. Im Blut der Kaninchen war nach Verfasser reducirtes Methylenblau in erheblicher Menge nicht vorhanden.) Das wasserlösliche Indulin wird in alkalischer Lösung durch Schwefelammonium nur bis zu einer Leukoverbindung reducirt, woraus durch Eisenchlorid der Farbstoff wieder regenerirt wird, Reduction in saurer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure liefert dagegen eine röthliche Flüssigkeit, welche durch Eisenchlorid nicht wieder gebläut wird, aber durch starke Schwefelsäure einen intensiveren, blauen Ton erhält. Nach Indulininjection in einen Lymphsack lieferten die Frösche einen Harn, der wie eine Lösung des in saurer Flüssigkeit reducirten Indulins reagirte[1]). (Analoge Resultate wurden nach Injection von Fuchsin, Methylviolett, Methylgrün erhalten[2]). Verfasser

---

[1]) Der als »Bordeaux« bezeichnete Farbstoff (Naphtalin-β-naphtoldisulfosäure) passirt die Nieren ohne Reduction.

[2]) Auffallend resistent gegen die reducirenden Stoffe des Organismus erwiesen sich die Sulfosäuren der Farbstoffe, das Säureviolett, das Säuregrün, besonders aber das Säurefuchsin und das »Alizarincarmin«, ein Verhalten, welches Verfasser mit dem des p-phenolsulfosauren Kaliums

schliesst daraus, dass die Reduction dieser Farbstoffe in den sauer reagirenden Tubuli contorti erfolgt. Farbstoffe, welche nur in alkalischer Lösung reducirt werden, wie Phenolphtaleïn, Alizarin, Fluoresceïn wurden ohne Reduction in unverändertem Zustand ausgeschieden. Herter.

Analytische Chemie.

Wie verhält sich chemisch reines Kaliummonocarbonat zu salpetersaurem Silberoxyd? von E. Bohlig (*Arch. Pharm.* [3] 23, 381—384). Die in der Pharm. Germ. II zur Prüfung des Kali carbon. pur. auf schwefel-, unterschwefligsaure Verbindungen, Kaliumoxyd u. s. w. gegebene Vorschrift bedarf insofern einer Richtigstellung, als das ungenau gegebene Verfahren zu manchen Missverständnissen in der Praxis geführt hat, indem manche chemische Hergänge, welche bei der Einwirkung von Silbernitrat auf Kalium- oder Natriumcarbonat unter den verschiedenen Bedingungen vor sich gehen, nicht alle berücksichtigt zu sein scheinen. — Als richtige Vorschrift schlägt daher der Verfasser folgende vor: In eine Silbernitratlösung von 3 g auf 100 g destillirtes Wasser giesst man nach und nach eine Lösung von 0.5 g Kaliumcarbonat (in 20 ccm destillirten Wassers gelöst). Der Niederschlag sei reinweiss. Eine weitere Probe der Kalilösung behandelt man mit unzureichender Silberlösung; ist auch hierbei der entstehende Niederschlag weiss, so enthält das Präparat Bicarbonat. Man überzeuge sich durch Wiederholung dieser Reaction mit einer neuen, aber vorher im Platintiegel schwach geglühten Probe. Proskauer.

Eyster's Schema der qualitativen Analyse von Robert B. Warder (*Americ. Chem. Journ.* 7, 110—112). Siehe *diese Berichte* XVIII, Ref. 415. Die durch Schwefelammonium gefällten, in Salzsäure unlöslichen Schwefelmetalle werden nach Eyster mit Salpetersäure behandelt, wodurch Kupfer, Cadmium, Kobalt und Nickel in Lösung gehen. Zur Trennung dieser vier Metalle versetzt Warder die Lösung mit Ammoniumsulfhydrat und Cyankalium, wodurch Schwefelcadmium sich ausscheidet; aus der Lösung wird zuerst Schwefelkupfer

---

in Parallele stellt; dieses verlässt nach Baumann und Herter (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 1, 253) den Organismus ebenfalls unverändert. Frösche sind gegen die Salze der Farbbasen, wie Fuchsin, Methylviolett, Methylgrün u. s. w. viel empfindlicher als gegen die Sulfosäuren dieser Farbstoffe.

durch Essigsäure, dann Nickelsulfid durch Salzsäure gefällt und nach Kobalt in der noch verbleibenden Lösung gesucht. Schertel.

Colorimetrische Methode zur Bestimmung geringer Mengen Eisen von Andrew Thomson (*Chem. Soc.* 1885, 493). Als Grundlage des Verfahrens dient die rothe Färbung der Eisenoxydsalze mit Rhodankalium. Die Rhodanlösung enthält 40 g Rhodankalium im Liter, die zum Vergleiche benutzte Eisenlösung 0.1 g Eisen im Liter. Da der Säuregehalt der Lösungen grossen Einfluss auf die Intensität der Färbung besitzt, so werden die zu prüfenden Lösungen durch Eindampfen säurefrei gemacht, darauf mit 5 ccm verdünnter Salz- oder Salpetersäure (1 : 5) und 15 ccm der Rhodanlösung versetzt und auf 200 ccm verdünnt. Schertel.

Elektrolyse der Molybdänlösungen von Edgar F. Smith und W. S. Hoskinson (*Americ. Chem. Journ.* 7, 90—92). Während alkalische Molybdänsäurelösungen nur sehr langsam, wenn auch vollständig, durch den elektrischen Strom zerlegt werden, vollzieht sich die Zersetzung in neutralen oder nur sehr schwach mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen schneller und nicht minder vollständig. Der Niederschlag ist $Mo_2O_3, 3H_2O$, auch bei Elektrolyse von molybdänsaurem Ammon — welches nach Angabe des Handwörterbuches der Chemie metallisches Molybdän geben soll. Das am besten in einem Platintiegel abgeschiedene Oxyd wird entweder als solches gewogen oder durch gelindes Rösten bei bedecktem Tiegel in Molybdäntrioxyd übergeführt. Schertel.

Entwickelung von arsenfreiem Schwefelwasserstoff von F. Gerhard (*Arch. Pharm.* [3] 23, 384—386). Es ist vor einiger Zeit empfohlen worden, Schwefelwasserstoff durch Erwärmen einer Lösung von Magnesiumhydrosulfid darzustellen. Zur Gewinnung des letzteren hat Verfasser die Umsetzung der Sulfide oder Hydrosulfide der Alkalien, oder auch des Schwefelcalciums u. s. w. mit einer äquivalenten Menge Magnesiasalzlösung als sehr geeignet gefunden. Erwärmt man die durch diese Wechselzersetzung gewonnene Lösung von Magnesiumhydrosulfid über einem Gasflämmchen oder durch Einstellen des Gefässes in heisses Wasser, so beginnt alsbald eine sehr gleichmässige Schwefelwasserstoffentwickelung. Dieselbe fängt bei circa 60° an, die Temperatur steigt allmählich höher, bei etwa 95° ist die Entwickelung nahezu beendigt. — Das im Handel vorkommende Schwefelcalcium ist zur Darstellung des Magnesiahydrosulfids nicht verwendbar, weil es sehr unrein ist und so viel unlösliches enthält, dass die Entwickelung des Gases dadurch gehemmt wird. Dagegen eignet sich ein durch Glühen von Gips mit Kohle dargestelltes Schwefelcalcium sehr gut. Proskauer.

Bestimmung der Halogene organischer Körper von Carl Zulkowsky und Carl Lepéz (*Monatshefte f. Chem.* 5, 537—558 und Fortsetzung von Carl Zulkowsky *ebendaselbst* 6, 447—454). Verfasser verbrennen halogenhaltige Körper im Sauerstoffstrom und lassen die Verbrennungsproducte über eine Schicht platinirten, gekörnten Quarzes streichen (100 Theile Quarz auf 4—5 Theile Platin). Dabei entweicht das Jod, wenn die Quarzschicht 23 ccm beträgt, in freiem Zustande und wird am einfachsten in Jodkaliumlösung aufgenommen und mit Hyposulfit bestimmt. Brom kann in derselben Weise bestimmt werden, wenn man die Schichtlänge auf 45 ccm erhöht; bei kürzerer Schicht erhält man ausser Brom auch Bromwasserstoff und fängt daher beide in einer ammoniakalischen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd auf, welche darnach das gesammte Halogen als Halogenwasserstoffsäure enthält ($Br_2 + H_2O_2 = 2\,HBr + O_2$), die dann wie üblich bestimmt wird. Bei der Analyse von Jodverbindungen kann man, bei der Analyse von Chlorkörpern muss man in ammoniakalischer Wasserstoffhyperoxydlösung absorbiren, weil letzterenfalls eine völlige Verbrennung zu Chlor nicht zu erreichen war, sondern selbst bei längerer Schicht $^3/_4$ des Chlors als Salzsäure entwichen. Die Art und Anordnung der von den Verfassern benutzten Apparate ist durch Holzschnitte erläutert. Gabriel.

Zur Titration des Phenols mittelst Brom von Carl Weinreb und Simon Bondi (*Monatsh. f. Chem.* 6, 506—510). Verfasser fanden bei Prüfung der Titration des Phenols, welche auf der Reaction $C_6H_5OH + 6\,Br = C_6H_2Br_3OH + 3\,HBr$ (Landolt, *diese Berichte* IV, 770) beruhen soll, dass der durch Bromwasser bewirkte Niederschlag kein Tribromphenol, sondern Benedikt's Tribromphenolbrom, $C_6H_6O + 8\,Br - 4\,HBr = C_6H_2Br_3OBr$ (Schmp. 118°, partielle Zersetzung schon bei 110°) ist; letztere Verbindung wirkt aber auf das Jodkalium (welches man behufs jodometrischer Ausmessung des Ueberschusses von Bromwasser bei der Phenoltitration zusetzt) nach der Gleichung $C_6H_2Br_3OBr + 2KJ = C_6H_2Br_3OK + KBr + J_2$ ein, so dass also endgültig auf 1 Molekül Phenol doch nur 6 Moleküle Brom verbraucht zu sein scheinen, und die Berechnung nach Landolt's Gleichung zum Ziele führt. Verfasser finden die Methode brauchbar für reines Phenol, aber nicht für rohe Carbolsäure oder Theeröl, weil Brom auch auf die Verunreinigungen reagirt, auf die Theerölkügelchen andererseits nur oberflächlich einwirkt und weil endlich dem Theeröl das Phenol mit Wasser nicht völlig entzogen werden kann. Gabriel.

Ueber ein neues Verfahren der Untersuchung Gerbstoff enthaltender Substanzen von Ferdinand Jean (*Bull. Soc. Chim.* XLIV, 183). Die Probe ist colorimetrisch, indem zu einer in einem cylindrischen Gefässe befindlichen Eisenchloridlösung so lange von der

Gerbstofflösung zugetropft wird, bis eine unter dem Gefässe befindliche weisse Papierscheibe nicht mehr bemerkt werden kann. Die Eisenchloridlösung enthält im Liter 14 g Eisenchlorid und 10 ccm Salzsäure. 5 ccm derselben werden in dem etwa 85 mm weiten Cylinderglase bis auf 200 ccm mit Wasser verdünnt. Zum Vergleiche dient eine 0.1 procentige Tanninlösung. Schertel.

Verhalten Fehling'scher Lösung gegen Tannin von A. Sonnenschein (*Dingl. p. J.* 256, 555). Verfasser findet, dass Tannin Fehling'sche Lösung reducirt, so dass 1 g Kupferoxyd 0.4126 g Tannin entspricht. Will.

Ueber den Nachweis von Verfälschungen in Oelen von Oscar C. S. Carter (*Americ. Chem. Journ.* 7, 92—96). Es werden die Schwierigkeiten besprochen, welchen die Untersuchungen der Oele auf minderwerthige Beimengungen begegnet, und darauf hingewiesen, dass nur selten eine einzige Probe, sondern in den meisten Fällen erst das gesammte Verhalten gegen die einschlägigen Reagentien zu sicherem Ergebnisse führe. Schertel.

Zur Untersuchung von Oelen, welche unverseifbare Fette enthalten von Th. Morawski und H. Demski (*Dingl. p. J.* 258, 39—42). Nach Beschreibung ihres auf bekannte Thatsachen gegründeten Verfahrens der Bestimmung nicht verseifbarer neben verseifbaren Fetten geben die Verfasser eine Tabelle der Jodabsorptionszahlen für die in den wichtigsten verseifbaren Fetten enthaltenen Fettsäuren (s. a. Hübl, *Dingl. p. J.* 1884, 281). Will.

Ueber die quantitative Bestimmung der Chinaalkaloïde von Y. Shimoyama (*Arch. Pharm.* [3] 23, 82—97, 209—229). Zunächst erörtert der Verfasser die quantitative Bestimmung des in den durch Extraction gewonnenen Alkaloïdgemengen enthaltenen Chinins als Herapathit (*diese Berichte* XV, 1091). S. a. *diese Berichte* XVIII, 587 Ref. Da es unmöglich ist, eine für alle Fälle brauchbare Correctur zu finden, ist die de Vrij'sche Methode zu verwerfen. C. Hielbig's Vorschrift (*Pharm. Ztschr. f. Russl.* 1880, 451 und 456) zur Trennung des Chinins vom Cinchonidin ist unbrauchbar. Handelt es sich aber darum, in einer Lösung, die neben indifferenten Körpern keine anderen Alkaloïde als Chinin enthält, dieses letztere quantitativ zu bestimmen, so kann man Hielbig's Vorschrift mit Erfolg anwenden. Im Gegensatze zu Christensen (*diese Berichte* XIV, 2315) hat Verfasser gefunden, dass sich bei der Fällung in der Wärme unter Zusatz von überschüssigem Reagens kein Chininperjodsulfat bildet. Der in der Kälte auftretende Chininherapathit ist amorph und leichter löslich, als der krystallisirte. Alle Bemühungen, Chinin neben Cinchonidin als Herapathit quantitativ zu bestimmen, müssen daran scheitern, dass bei

irgend erheblichen Mengen von Cinchonidin dieses zum Theil mitfällt. — Chinin lässt sich vom Cinchonidin durch Aether nicht trennen; die auskrystallisirten Alkaloïde lösen sich sehr schwierig wieder in Aether. Schüttelt man die Alkaloïdmischung so lange mit Aether aus, bis der Mischung das Chinin vollständig entzogen ist, so wird auch fast die ganze Menge Cinchonidin gelöst.

In einer zweiten Abhandlung beschreibt Verfasser eine Methode, nach welcher man das Chinin in Chinaalkaloïdmischungen bestimmen kann. Nach derselben werden 0.5 g (mindestens) der Alkaloïde in einem Becherglase unter Zusatz von sehr verdünnter Essigsäure in etwa 30—40 ccm Wasser bei gelinder Wärme gelöst, nach dem Erkalten wird filtrirt und das Filtrat mit einer sehr verdünnten Natronlauge neutralisirt. Dann wird (nach eventueller abermaliger Filtration) die Flüssigkeit mit einer angemessenen Menge einer bei 18° gesättigten Natriumoxalatlösung — nämlich 1 ccm für je 0.1 g des in Arbeit genommenen Alkaloïdgemenges — versetzt und auf dem Wasserbade auf 8—10 g eingedampft, bis nach dem Erkalten ein beträchtlicher Niederschlag darin entsteht. Darauf versetzt man den Inhalt des Becherglases mit 10—15 ccm Wasser, rührt so lange um, bis die mit dem Oxalatniederschlag ausgeschiedene schmierige Masse völlig gelöst ist und stellt unter öfterem Umrühren 3 Stunden lang bei 18° bei Seite. Man bestimmt das Gewicht des Inhaltes des Becherglases, sammelt den Niederschlag auf einem Doppelfilter, wäscht ihn unter Anwendung einer Saugpumpe einige Mal mit einer bei 18° gesättigten Chininoxalatlösung aus, spült ihn mit 50 ccm der gesättigten Chininoxalatlösung in einen geräumigen Kolben, schüttelt kräftig und stellt dann unter öfterem Schütteln 2 Stunden lang bei 18° bei Seite. Der Niederschlag wird auf einem bei 110° getrockneten und gewogenen Doppelfilter gesammelt und mit der gesättigten Chininoxalatlösung unter Anwendung einer Saugpumpe sorgfältig ausgewaschen. Man wägt nun das Filter mit dem Niederschlage zwischen Uhrgläsern, um die im Filter und Niederschlag eingesogene Menge der gesättigten Chininoxalatlösung zu ermitteln. Das Filter wird nach dreistündigem Trocknen bei 110° wieder gewogen. Zieht man für je 1 g der Gewichtsdifferenz 0.00069 g von der erhaltenen Chininoxalatmenge ab, so erhält man die wahre Menge des Chininoxalates. Zur Anbringung der Correctur wird die erhaltene Chininoxalatmenge von dem oben ermittelten Gewichte des Gesammtinhaltes des Becherglases abgezogen. Die Differenz entspricht der Menge der Mutterlauge, wird mit 0.00064 g multiplicirt und das Product zur gefundenen Chininoxalatmenge addirt. Die erhaltene Zahl mit 0.878 multiplicirt (1 g Chininoxalat entspricht 0.878 g Chinin) giebt das Gewicht des in dem Gemenge enthaltenen Chinins.

Proskauer.

Verhalten des Chinins zur Oxalsäure bei Gegenwart von Cinchonidin von de Vrij (*Arch. d. Pharm.* (XII) 228, 349). Der Verfasser hat versucht, ob in den basischen Chininsulfaten des Handels, welche alle schwefelsaures Cinchonidin enthalten, das Chinin mit Hülfe von Oxalsäure abgeschieden werden könnte. Der Versuch zeigte, dass eine Trennung des Chinins vom Cinchonidin auf diesem Wege nicht möglich ist, eine Thatsache, die durch die Untersuchungen von W. F. Koppeschaar (*diese Berichte* XVIII, 202 Ref.) ihre Erklärung findet. Noch immer hält de Vrij dafür, dass die Bestimmung des Chinins als Herapathit, wenn sie richtig ausgeführt wird, genaue Resultate liefert, und hofft in kurzer Zeit über diesen Gegenstand nähere Mittheilung machen zu können. Will.

Ueber die Bestimmung des Morphins im Opium von F. A. Flückiger (*Arch. Pharm.* [3] 23, 254—269, 289—299). (Bericht an die Pharmacopoe-Commission des deutschen Apotheker-Vereins.) Nach sehr eingehenden, diese Frage betreffenden Erörterungen und zahlreichen Versuchen scheint es dem Verfasser am gerathensten, die von der Pharmacopoea Germanica, Edit. II aufgenommene Prüfungsweise des Opiums im Wesentlichen beizubehalten und nur mit Rücksicht auf die Beseitigung des Narcotins eine sehr unbedeutende Abänderung eintreten zu lassen. — Man führt die Prüfung folgendermaassen aus: 8 g Opiumpulver bringe man auf ein Filter von 80 mm Durchmesser und wasche sie nach und nach mit 18 g (25 ccm) Aether, indem man den Trichter gut bedeckt. Man klopft an denselben, bis keine Flüssigkeit mehr abfliesst, trocknet alsdann das Opium auf dem Wasserbade und giebt es in ein Kölbchen, welches 80 g Wasser von 15° enthält, womit man das Pulver öfter kräftig schüttelt. Nach einem halben Tage filtrirt man mit Hülfe des zuerst gebrauchten Filters 42.5 g des wässerigen Opiumauszuges in ein Kölbchen, füge 12 g Weingeist (0.830 spec. Gewicht), 10 g Aether und 1 g Ammoniak bei und lasse die öfter zu schüttelnde Mischung bei 12—15° im verschlossenen Glase stehen. Nach 24 Stunden befeuchte man ein Filter von bekanntem Gewichte und 80 mm Durchmesser mit Aether, giesse darauf zunächst die Aetherschicht aus dem Kölbchen und schüttele den darin zurückbleibenden Inhalt des letzteren kräftig mit 10 g Aether durch, welche man wieder auf das Filter giesst. Ist der Aether abgeflossen, so bringt man den ganzen Inhalt des Kölbchens auf das Filter und wasche die Morphinkrystalle zwei Mal mit einer Mischung aus je 2 g verdünnten Weingeistes, 2 g Wasser und 2 g Aether ab, trocknet dieselben in gelinder Wärme und wiegt sie, nachdem man auch das noch im Kölbchen sitzende Morphin beigefügt hat. Proskauer.

Zur Werthbestimmung der Strychnos-Präparate von Otto Schweissinger (*Arch. Pharm.* [3], 23, 579—590, 609—621). Ver-

fasser hat die verschiedenen Methoden der Werthbestimmung der Strychnospräparate einer Prüfung unterzogen. Was die Trennung des Strychnins und Brucins durch Ferrocyankalium anbetrifft (Dunstan und Short, *Arch. Pharm.* [3], 22, 41; vergl. auch Beckurts, *Tagebl. d. Naturf.-Vers.* 1884, 311, und Haubner, *diese Berichte* XVIII, 1235), so ergab es sich, dass das Strychninferrocyanat vollkommen unlöslich in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, das Brucinferrocyanat nicht vollkommen löslich in saurem Wasser ist; letzteres scheidet sich sofort in geringer Menge, nach einiger Zeit fast vollständig ab. Die Trennung mittelst der Ferrocyanatmethode giebt keine zuverlässigen Resultate, dieselben fallen vielmehr für das Strychnin stets zu hoch, für das Brucin stets zu niedrig aus und sind ausserordentlich abhängig von der Concentration der Flüssigkeit und der Fällungsdauer. Die Ferrocyanatsalze zersetzen sich an feuchter Luft bald in die freien Alkaloide, Ferricyanat und Wasser. — Die Titrirung mit Kaliumquecksilberjodid in Verbindung mit der gewichtsanalytischen ist von Dragendorff zu einer indirecten Bestimmung des Strychnins und Brucins versucht worden und scheint von den bis jetzt angewendeten Methoden die besten Resultate zu geben. — Die von Rudolf Wagner angegebene Titrirung mit Jod ist für Strychnin unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln anwendbar, dagegen nicht anwendbar bei Brucin und Gemischen von Strychnin und Brucin. — Das Gerrard'sche Verfahren (*Arch. Pharm.* [3] 21, 74), Titrirung mit Salzsäure, liefert selbst bei relativ kleinen Alkaloïdmengen unter Anwendung einer $^1/_{100}$ N. Salzsäure gute Resultate und scheint sogar auch für Gemische von Strychnin und Brucin brauchbar zu sein. Proskauer.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S. Stallschreiberstr. 45/46.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Verzögerung chemischer Vorgänge von J. J. Hood (*Phil. Mag.* XX, 444). Die Oxydation von Eisenchlorür durch Kaliumchlorat in saurer Lösung wird durch die Gegenwart der Sulfate von Ammonium, Kalium, Natrium, Lithium, Magnesium, Zink und Cadmium verzögert, und zwar bei Zusatz gleicher Gewichtsmengen durch die vier erstgenannten Sulfate nahe gleichviel, durch die andern abnehmend weniger. — Die Chloride derselben Metalle verhalten sich abweichend. Kalium- und Ammoniumchlorid verzögern die Oxydation, Natriumchlorid ist ohne Wirkung, und die Chloride von Magnesium, Zink und Cadmium beschleunigen die Reaction (vergl. auch *diese Berichte* XV, 2209 Ref. und XVIII, Ref. 519). Horstmann.

Thermische Studien über die aromatische Reihe: Phenole mit complexer Function von Berthelot (*Compt. rend.* 101, 651). Es werden die Neutralisationserscheinungen einer grossen Anzahl verschiedenartiger aromatischer Verbindungen calorimetrisch untersucht und in allen Fällen mit der angenommenen Constitution im Einklang gefunden (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 522). Die Anwendbarkeit der neuen Untersuchungsmethode wird dadurch bewiesen. Horstmann.

Anwendung der Thermochemie zur Erklärung geologischer Erscheinungen. Allgemeines Princip. Mineralien des Mangans; Zinkcarbonat von Dieulafait (*Compt. rend.* 101, 676 und 842; vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 523). Das leitende Princip der Speculationen des Verfassers wird jetzt wie folgt ausgesprochen: Unter allen Verbindungen eines Metalles wird diejenige hauptsächlich als Mineral vorkommen, welche bei ihrer Bildung am meisten Wärme entwickelt. Die Anwendungen dieses Satzes, bei welchen die geologischen Verhältnisse eingehend berücksichtigt werden müssen, lassen sich auszüglich nicht verfolgen. Horstmann.

Ueber die Flüchtigkeit der gemischten organischen Verbindungen von Louis Henry (*Compt. rend.* **101**, 816—818). Zur Illustration der vom Verfasser beobachteten Siedepunkts-Regelmässigkeiten seien aus den Tabellen des Originals folgende Beispiele angeführt:

H_2CCl_2	41°;	H_2CBr_2	98°;	Mittel . 69°;
		H_2CClBr	68—69°.	
H_2CBr_2	98°;	H_2CJ_2	180°;	Mittel . 139°;
		H_2CBrJ	138—139°.	
$OC(OC_2H_5)$	126°;	$OC(OCH_3)_2$	91°;	Mittel 108.5°;
		$OC(OCH_3)(OC_2H_5)$	109° etc.	

dagegen

H_2CCl_2	40—41°;	$H_2C(OCH_3)_2$	42°;	Mittel . 41°;
		$H_2CCl(OCH_3)$	59°.	
H_2CCl_2	40—41°;	$H_2C(C_2H_3O_2)_2$	170°;	Mittel . 105°;
		$H_2CCl(C_2H_3O_2)$	115° etc.	

d. h. besitzen die beiden am Kohlenstoff haftenden Radicale oder Gruppen analoge Function, so ist der mittlere Siedepunkt der einfachen Verbindungen $-CXX$ und $-CX_1X_1$ gleich dem Siedepunkt der gemischten Verbindung $-CXX_1$; besitzen sie dagegen verschiedene Function, so siedet die gemischte Verbindung höher. Die nämliche Beziehung herrscht zwischen den Körpern von der Formel $(C_nH_{2n+1})CHX_2$, sowie zwischen denen der Formel $(C_nH_{2n+1})_2CX_2$.

Gabriel.

Ueber das Verhalten von seleniger zu schwefliger Säure von Hans Schulze (*Journ. pr. Chem.* (2) **32**, 390—407). Entgegen der bisher geltenden Ansicht, dass selenige Säure durch schweflige Säure nur bei Gegenwart von Salzsäure reducirt werde, beobachtete der Verfasser bei Vermischung rein wässriger Lösungen der beiden Säuren ein Rothwerden der Flüssigkeit und eine schliessliche Abscheidung von Selen. Da diese Reaction nicht jedesmal eintrat, so wurden mit Lösungen von bekanntem Gehalte die quantitativen Verhältnisse ermittelt, unter welchen die Fällung des Selens erfolgt. Es ergab sich, dass die selenige Säure durch schweflige Säure in rein wässriger Lösung reducirt werde, wenn beide Stoffe in dem Verhältnisse von $2SO_2 : 1SeO_2$ auf einander wirken. In diesem Falle färbt sich die Mischung in raschen Uebergängen gelb, rothgelb, gelbroth, columbinroth, blutroth und wird binnen 2 Minuten trübe und undurchsichtig; nach 24 Stunden hat sich in der wieder gelbroth gewordenen Flüssigkeit eine reichliche Menge Selen abgeschieden. Die filtrirte Lösung giebt beim Erhitzen mit Salzsäure und schwefliger Säure noch eine leichte Selenfällung. Bei jeder Ueberschreitung des festgestellten Verhältnisses nach der einen oder anderen Seite ist die

Reduction unvollständig oder bleibt ganz aus. — Die Reduction der selenigen Säure durch schweflige Säure ist von fühlbarer Wärmeentwicklung begleitet. Da die Bildungswärme der selenigen Säure nach J. Thomsen 56.160 cal., die Oxydationswärme gelöster schwefliger Säure 63.630 cal. beträgt, so ist der thermische Effect der Reaction $2(SO_2aq,O) - (Se_1O_2,aq) = + 71.100$ cal. Auch für die eventuelle Reaction zwischen den wasserfreien Verbindungen berechnet sich noch ein positiver Effect. Doch lässt sich wasserfreie selenige Säure bei keiner Temperatur durch wasserfreie schweflige Säure reduciren; man kann erstere in einem Strome von schwefliger Säure sogar ohne Veränderung sublimiren, vermuthlich weil die für den Eintritt der Reaction nöthige Temperatur höher liegt, als die Dissociationstemperatur des Schwefelsäureanhydrids. — Der durch Reduction von seleniger Säure aus rein wässriger Lösung gefällte dunkelrothe Niederschlag löst sich auf Zusatz von Wasser vollkommen zur klaren rothen Flüssigkeit. Die eigenthümliche neue Modification des Selens bewährt ihre Wasserlöslichkeit einige Zeit hindurch, geht aber in jedem Falle allmählich in den unlöslichen Zustand über; das im Dunkeln gefällte und im Dunkeln aufbewahrte langsamer, als das dem zerstreuten oder directem Sonnenlichte ausgesetzte. Auch die rothen Lösungen setzen im Sonnenlichte spiegelnde Häutchen rothen durchsichtigen Selens ab. Durch Dialyse konnten aus den rothen Lösungen neutrale Flüssigkeiten gewonnen werden, welche nichts als Selen in Lösung enthalten. Dieselben sind den colloidalen Antimontrisulfidlösungen sehr ähnlich und sind im durchfallenden Lichte roth, im auffallenden aber rothbraun und undurchsichtig. Das colloidal gelöste Selen hat starkes Färbungsvermögen; 1 Theil Selen in 10000 Wasser giebt noch eine im Probircylinder rothgelbe Lösung von deutlicher Fluorescenz. Die rothe Lösung trocknet bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure zu einem glänzenden Firniss ein; dieselbe kann ohne Veränderung gekocht werden, durch Zusatz von Säuren oder Salzen wird sie gefällt. Das Selen ist das erste in colloidaler Lösung dargestellte Element. — Selenige und schweflige Säure reagiren auch dann auf einander, wenn sie in einem anderen Molekularverhältnisse als 1 : 2 in Berührung treten und zwar entstehen zwei eigenthümliche selen- und schwefelhaltige Säuren, von welchen die eine durch einen Ueberschuss an schwefliger Säure, die andere durch überschüssige selenige Säure erzeugt wird.

A. Ueber die bei einem Ueberschuss an schwefliger Säure sich bildende Säure. Nach Mischung der beiden Säuren verjagt man die frei gebliebene schweflige Säure durch einen Luftstrom; die wässrige Lösung, im Dunkeln beständig, zersetzt sich langsam im Lichte unter Abscheidung von Selen und Entwicklung von schwefliger Säure; auf dem Wasserbade scheidet sie nach Ver-

hältniss des fortschreitenden Eindampfens eisengraues Selen ab. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder auf Zusatz reichlicherer Mengen derselben, erleidet sie die gleiche Zersetzung wie im Lichte. Weder mit Kali noch mit Barytwasser lässt sie sich unverändert neutralisiren, wohl aber mit Ammoniak. Die Bildung der neuen Säure ist mit gleichzeitiger Entstehung von 1 Molekül Schwefelsäure für jedes Molekül seleniger Säure verknüpft. Feste Salze darzustellen gelang nicht, wohl aber eine von anderen Substanzen freie Lösung des Baryumsalzes durch Neutralisation der Lösung mit frisch gefälltem Baryumcarbonat. Das Barytsalz verhält sich gegen Salzsäure und Alkalien wie die freie Säure und zerfällt durch Eindampfen vollständig in Baryumsulfat, schweflige Säure und Selen. Die Umsetzung mit ammoniakalischer Lösung von Chlorsilber gab den Weg zur Analyse des Barytsalzes; es bildet sich dabei ein bräunlich weisser, durch Erhitzen schwarz werdender Niederschlag von Baryumsulfat und Selensilber, während im Filtrate Schwefelsäure, aber kein Selen verbleibt. Die Analyse ergiebt für die empirische Zusammensetzung der Säure die Formel $3SO_2 + SeO_2 + 2H_2O = H_2S_2SeO_6 + H_2SO_4$. Die neue Säure ist also eine Trithionsäure, in welcher ein Atom Schwefel durch Selen vertreten ist. Das Kaliumsalz derselben ist von Rathke durch Digeriren einer neutralen Lösung von Kaliumsulfit mit Selen in kleinen, schwer löslichen Krystallen erhalten worden. (*Journ. pr. Chem.* 95, 1.)

B. Ueber die bei einem Ueberschuss an seleniger Säure sich bildende Säure. Wird schweflige Säure in wässriger Lösung mit einem Ueberschusse an seleniger Säure behandelt, so verschwindet bald ihr Geruch und die Lösung enthält nun die zweite, weniger beständige Säure.

Die durch Neutralisation mit Baryumcarbonat erhältliche Lösung des Barytsalzes ist stets noch durch etwas selenige Säure verunreinigt und erleidet auch im Dunkeln langsame Zersetzung. Sie scheidet beim Eindampfen Baryumsulfat und Selen ab, ebenso bei Behandlung mit Salzsäure und das Filtrat vom Niederschlage giebt auf Zusatz von schwefliger Säure Selenfällung. Ammoniakalische Silberlösung erzeugt ebenfalls einen schwarzen aus Baryumsulfat und Selensilber bestehenden Niederschlag; aus dem Filtrate wird durch Chlorbaryum selensaurer Baryt abgeschieden. Obwohl die quantitativen Analysen brauchbare Resultate nicht ergaben, darf man nach den qualitativen Versuchen für die Bildung und Zersetzung der neuen Säure die Formel $2SO_2 + 2SeO_2 + 2H_2O = H_2SSe_2O_6 + H_2SO_4$ aufstellen.

Schertel.

Ueber ein neues Verfahren zur Fabrikation von Wasserstoff von F. Hembert und L. Henry (*Compt. rend.* 101, 797). Ueberhitzter Wasserdampf wird in einer Retorte über roth glühende Kohle geleitet; das dabei entstandene Gemisch von Kohlenoxyd und Wasser-

stoff streicht durch eine zweite roth glühende Retorte, welche mit unschmelzbarem Material erfüllt ist, um den Weg, die Erhitzung und den Contact der Gase zu vergrössern: dort trifft das Gasgemisch mit (bis auf den Dissociationspunkt) überhitztem Wasserdampf zusammen, der sich mit dem Kohlenoxyd zu Kohlensäure und Wasserstoff umsetzt. Man erhält auf diesem Wege 3200cm Wasserstoff aus 1 t Koke; 1 cm Gas kostet 0.015 fr. Gabriel.

Verbindung des neutralen Magnesiumcarbonats mit Kaliumbicarbonat von R. Engel (*Compt. rend.* 101, 749—751). Aus dem Studium der Bedingungen, unter welchen die beiden genannten Salze sich zu $MgCO_3 + KHCO_3 + 4H_2O$ (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 370) vereinigen, ergiebt sich: 1. bei gleichem alkalimetrischem Titer des Kaliumsalzes sinkt mit steigender Temperatur die Reactionsgeschwindigkeit. 2. Letztere wächst bei gleicher Temperatur mit dem Anfangsgehalt die Kaliumsalzlösung. 3. Die Vereinigung beider Salze hat eine Grenze. 4. Diese Grenze (man misst sie an dem Gehalt an Bicarbonat, welches neben überschüssigem Magnesiumcarbonat zurückbleibt) wächst mit der Temperatur und wird ausgedrückt durch die Gleichung: $y = m + nx + px^2$, wo y die cc titrirter Schwefelsäure, welche zur Absättigung der in Lösung verbliebenen Carbonate nöthig sind, x die Temperatur, und m (= 2.5236), n (= 0.00517) und p (= 0.003106) Constanten bedeuten. Die Zersetzungsgrenze des Doppelsalzes liegt unterhalb seiner Verbindungsgrenze. Gabriel.

Ueber ein neues neutrales Magnesiumcarbonat von R. Engel (*Compt. rend.* 101, 814—816). Während natürliches und Senarmont's künstliches wasserfreies Magnesiumcarbonat (aus dem Bicarbonat) nicht Wasser aufnehmen und beim Erhitzen nur Spuren Kohlensäure abgeben, verwandelt sich das neue Carbonat durch Wasser unter 16° in das Hydrat mit 5 Molekülen, durch Wasser über 16° in das Hydrat mit 3 Molekülen Wasser und zerfällt daher durch heisses Wasser wie diese wasserhaltigen Carbonate in Kohlensäure und Bicarbonat. Das neue Carbonat wird gewonnen, indem man das Doppelsalz $KMgH2CO_3 + 4H_2O$ vorsichtig auf 70 und 150° oder selbst 200° erhitzt und den Rückstand durch Waschen mit Wasser von Kaliumcarbonat befreit; es ist leichter löslich, als die wasserhaltigen Magnesiumcarbonate. Gabriel.

Einwirkung der Alkalihydroxyde auf das Aluminium von Alfred Cavazzi (*Gazz. chim.* 15, 202—206). Die Reaction, welche beim Kochen wässriger Lösungen der Alkalihydroxyde mit Aluminium stattfindet, wird gewöhnlich durch die folgende Gleichung ausgedrückt: $Al_2 + 6M^IOH = Al_2M^I_6O_6 + 3H_2$, welche directe Substitution des Wasserstoffs durch das Aluminium und die Existenz der Aluminate,

$Al_2O_3 . 3 M^I_2O$, voraussetzt. Die obige Reaction findet jedoch nur bei Gegenwart von Wasser statt, und eine siedende Lösung von Kalium- oder Natriumhydrat in absolutem Alkohol greift das Aluminium nur in geringem Maasse an und zwar nur in dem Maasse, als sich bei der Berührung der Alkalien mit Alkohol durch langsame Oxydation unter anderen Producten auch Wasser bildet. Dass der nach obiger Gleichung entwickelte Wasserstoff aber nicht durch directe Substitution durch das Aluminium in den Alkalihydraten entwickelt wird, wird dadurch bewiesen, dass sich das Aluminium auch unter Wasserstoffentwicklung in Natriumcarbonat auflöst. Die beiden am besten bekannten Aluminate der Alkalien sind $Al_2O_3 . H_2O + aq$ und $(Al_2O_3)_2 . 3 Na_2O$. Kocht man Aluminium in grossem Ueberschuss mit Natronlösung bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung, so erhält man ebenfalls die Verbindung $Al_2O_3 . 3 M_2O$. Es ist deshalb die Reaction nicht durch die obige Gleichung, sondern besser wie folgt auszudrücken: $Al_2 + 3 H_2O + M^I_2O = Al_2O_3 . M^I_2O + 3 H_2$. Donnstedt.

Untersuchungen über das Vanadium; Eigenschaften der Vanadinsäure von A. Ditte (*Compt. rend.* 101, 698—702). Vanadinsäure tritt in drei Formen auf: erstens als rothe, ockerartige Modification, welche Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, dunkelrothe, wasserlösliche Hydrate mit 2 resp. 5 H_2O bildet, eine dunkelrothe, wässrige Lösung (selbige enthält bei 20° 8 g pro 1 L) bildet und erhalten wird, wenn man Ammoniumvanadat im geschlossenen Platintiegel glüht und den Rückstand mit Salpetersäure calcinirt; sie wird (in Lösung) durch Salze (z. B. Chlorkalium) verwandelt in die zweite Modification, welche gelb und nicht hygroskopisch ist, wasserfrei und als Hydrat (2 H_2O) erhalten werden kann und deren gelbe Lösung (0.5 g Säure pro 1 L enthaltend) durch Säuren und Salze nicht verändert wird. Die dritte Modification ist dunkelrothbraun, wasserfrei, löst sich zu 0.05 g in 1 L Wasser und entsteht, wenn man Ammoniumvanadat bei Luftzutritt glüht und den Rückstand mit Salpetersäure erhitzt, eindampft und schmilzt. Gabriel.

Zur Kenntniss des reinen Manganmetalls von W. Diehl (*Chem. Ind.* 1885, pag. 318). Der Verfasser beschreibt ein Verfahren, Manganmetall durch Elektrolyse der leicht schmelzbaren Doppelchloride, $MnCl_2$, 2 KCl und $MnCl_2$, 2 NaCl, darzustellen. Das so erhaltene Metall stellt ein gelb angelaufenes, mehr oder weniger krystallinisches Pulver dar, welches beim Reiben schwachen Metallglanz annimmt, in Säuren leicht unter Entwicklung reinen Wasserstoffs löslich ist. Es gelang nicht, selbst unter einer Decke von Kochsalz mit Kryolith oder Flussspath und Anwendung von Weissgluth, das Metall zu einem regulus zu vereinigen. Wtt.

Ultramarinblau auf nassem Wege von Fr. Knapp (*J. prakt. Chem.* (2) **32**, 375—390). Wird Ultramarinmutter, d. h. die längere Zeit zur Rothgluth erhitzte Mischung von Thon, Soda und Schwefel mit Wasser zu Brei angemacht oder mit einer starken Lösung von Natriumschwefelleber übergossen, so bleibt nach längerem oder kürzerem Stehen mit Wasser und Auswaschen ein pulveriger Rückstand, welcher entweder sogleich blau erscheint, oder, unter weniger günstigen Verhältnissen, schwarzgrau bis schwarz, aber während des Trocknens ein tiefes Blau annimmt. Mangelhafte Vorbehandlung hinterlässt Rückstände von grauer Farbe, in welchen man nach einigen Stunden mit dem Mikroskope blaue Körner beobachtet oder fast jedes graue Körnchen an einzelnen Stellen blau angelaufen sieht. Die Bedingungen einzuhalten, welche für die Entwicklung des Blau auf nassem Wege günstig sind, verursacht grosse Schwierigkeiten. Die wichtigste Voraussetzung ist, dass der Kaolin beim Glühen der Ultramarinmischung wirklich aufgeschlossen werde. Ist diese Bedingung aber auch soweit erfüllt, dass das Glühproduct Blau durch Rösten liefert, so giebt es doch nicht immer Blau auf nassem Wege, denn die hierzu befähigende Temperatur wird sehr leicht überschritten. Ein hochgehender Grad von Lockerheit und Durchdringbarkeit des Gefüges ist nicht weniger nothwendig und jede beim Zerreiben sandig sich anfühlende Ultramarinmutter wird auf nassem Wege versagen. Beim Glühen ändert die Ultramarinmischung ihre Farbe zuerst in gelb, dann in zimmtbraun und zuletzt in roth; die rothe Farbe ist die des übertriebenen, die braune die des richtigen Glühgrades; doch auch die Dauer des richtigen Hitzegrades ist von hoher Bedeutung, denn derselbe tritt nicht gleichzeitig für alle Theile der Mischung ein, sondern muss von aussen nach innen allmählich vordringen. Wird zur Entwicklung des Blaues eine Lösung von Natriumschwefelleber angewendet, so ist sowohl die Schwefelleber als auch die Lösung frisch zu bereiten. Bei diesen Versuchen diente eine Mischung von 100 Theilen geschlämmtem Kaolin, 100 Theilen wasserfreiem, kohlensaurem Natron und 100 Theilen Schwefelblumen. 15—20 g dieser Mischung wurden in einen Porzellantiegel gedrückt, mit einer zusammengedrückten Schicht Kohlenpulver von 5—6 mm Stärke bedeckt und über einem Argandbrenner von Muencke erhitzt, wobei die Flamme mit schwach leuchtender Spitze brannte, so dass der Tiegel sich leicht berusste. Da die Producte ungleich ausfielen, so schloss man den Kaolin, ehe er zur Darstellung der Ultramarinmutter verwendet wurde, mit Natriumcarbonat auf, ohne besseres Resultat zu erlangen; auch nicht, nachdem man das überschüssige Carbonat aus der aufgeschlossenen Masse ausgewaschen oder den aufgeschlossenen Kaolin in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt hatte. Der durch Fällung von Alaun mit Wasserglas erzeugte Niederschlag, welcher nach dem Trocknen 69.03 pCt. SiO_2, 10.83 pCt.

Al_2O_3 und 20.14 pCt. gebundenes Wasser enthielt, ergab nach dem Glühen mit Schwefelleber und längerem Stehen unter einer Lösung derselben ein Product, welches beim Auswaschen unter dem gelben Waschwasser tiefblau am Boden lag, aber mit fortgesetzter Entfernung der Schwefelleber sichtlich bleichte und beim Trocknen an der Luft die Farbe ganz verlor. Kaolin, aufgeschlossen oder nicht, direct mit einer Lösung von Natriumschwefelleber übergossen, giebt selbst nach Monaten kein Blau. Schertel.

Apparate für chemische Laboratorien von Dr. Joh. Walter (*J. prakt. Chem.* (2) 32, 425). Verfasser beschreibt einen von ihm construirten Exsiccator mit Heizvorrichtung und einen Tropftrichter. Es kann hier nur auf die mit Zeichnungen ausgestattete Originalabhandlung verwiesen werden. Schertel.

Organische Chemie.

Untersuchung der Producte der Einwirkung von Chlor auf Trimethyläthylen von J. Kondakow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* (1) 1885, 290—303). Zur Darstellung des Trimethyläthylens wurde der tertiäre Amylalkohol (Sdp. 102—103°) mit Jodwasserstoff gesättigt und das entstehende Jodür, das fast vollständig und ohne sich zu zersetzen bei 124—125° (nicht bei 127—129°, wie andere Beobachter angeben), überdestillirte, mit alkoholischer Kalilösung zersetzt. Nach dem Waschen, Trocknen über Chlorcalcium und Destilliren über Natrium siedete das erhaltene Trimethyläthylen bei 37.5—38° (bei 753 mm). Dass diesem Kohlenwasserstoffe nicht etwa unsymmetrisches Aethylmethyläthylen beigemengt war, wurde dadurch bewiesen, dass beim Erwärmen des aus demselben erhaltenen Bromürs nach der Methode von Eltekow, mit Wasser und Bleioxyd sich ausschliesslich das Methylisopropylketon bildete. Zu seinen Chlorirungsversuchen verwandte Kondakow immer eine der Gleichung $C_5H_{10} + Cl_2 = C_5H_{10}Cl_2$ ungefähr entprechende Chlormenge. Das Einleiten des Chlors geschah in das in einem Kölbchen befindliche Trimethyläthylen bei verschiedenen Temperaturen. Bei —20° wurden ausser niedrig siedenden noch zwischen 160—180° übergehende Producte erhalten; die bei +35° entstandenen Chlorproducte destillirten

ohne einen Rückstand zu hinterlassen unter 110° über und die bei Zimmertemperatur (+20°) erhaltenen unter 135°. Aus den letzteren wurden 7 Antheile ausfractionirt, von denen der erste zwischen 38—84° überging und hauptsächlich aus unverändertem Trimethyläthylen bestand. Der Hauptantheil siedete zwischen 90—95° und der zuletzt übergehende bei 133—136°. Diese Antheile wurden, da aus ihnen die einzelnen Reactionsproducte nicht isolirt werden konnten, der Einwirkung von Wasser ausgesetzt. Je 1 Volum der ausfractionirten Chlorproducte wurde zu diesem Zwecke mit 15 Volumen Wasser in Glasflaschen mit ausgeschliffenem Glasstöpsel bei Zimmertemperatur so lange stehen gelassen, bis keine Abnahme der Oelschicht mehr zu bemerken war. Dazu waren 15—17 Tage erforderlich. Hierauf wurde die von der Oelschicht abgeschiedene saure Flüssigkeit mit Potasche neutralisirt und gesättigt und die dabei aufschwimmende Schicht mit deutlichem Alkoholgeruch zuerst mit Potasche und dann mit Kalk getrocknet und wieder fractionirt. Von den jetzt erhaltenen Antheilen erwies sich der zwischen 101—103° siedende als hauptsächlich aus dem tertiären Amylalkohol bestehend und zwischen 115—117° ging ein sehr constant siedender Antheil von angenehmem Geruche über, der sich als ein ungesättigter Alkohol von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O$ herausstellte. Derselbe verband sich energisch mit Brom zu dem dickflüssigen Bromür $C_5H_{10}Br_2O$, schied mit Phosphorpentachlorid Chlorwasserstoff aus und gab mit Natrium unter Wasserstoffausscheidung ein krystallinisches Alkoholat, das durch Wasser wieder in den Alkohol überging. Das specifische Gewicht des Alkohols betrug 0.8571 bei 0° und 0.8419 bei 20.5°. Durch 6stündiges Erwärmen des Alkohols mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid im Rohre bei 160° wurde ein nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium bei 130—131° (bei 746.2 mm) siedender Ester $C_5H_9O_2C_2H_5$ erhalten, der sich energisch mit Brom verband. Wurde letzteres bis zum Erscheinen einer nicht verschwindenden Färbung zugesetzt, so entsprach die Menge desselben der von der Formel $C_7H_{12}Br_2O_2$ geforderten. Die von N. Menschutkin ausgeführten Aetherificationsversuche mit dem Alkohol $C_5H_{10}O$ und Essigsäure ergaben für die Anfangsgeschwindigkeit bei 155° im Mittel 16.4 pCt. und für die Grenze als Mittel von drei Versuchen 51.4 pCt., d. h. Daten, welche den secundären Alkoholen $C_nH_{2n}O$ entsprechen. Kondakow hält daher seinen Alkohol für das Methylisopropenylcarbinol, $[CH_2:C(CH_3)]CH.OH(CH_3)$. Durch Säuren, am besten durch einprocentige Schwefelsäure, erleidet dieser Alkohol, ähnlich seinen auf dieselbe Weise dargestellten Analogen, dem Isopropenylcarbinol (*diese Berichte* XVII, Ref. 414) und dem Dimethylisopropenylcarbinol, eine Isomerisation in das Methylisopropylketon. Da das Methylisopropenylcarbinol durch Zersetzen des Chlorürs C_5H_9Cl aus dem Trimethyläthylen mittelst Wasser er-

halten worden war, so muss auch diesem Chlorür dieselbe Structur $[CH_2:C(CH_3)]CHCl(CH_3)$ zugeschrieben werden. Jawein.

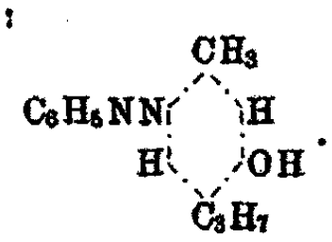
Die aromatischen Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Erdöls von S. Doroschenko (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1), 285—289). Als Ausgangsmaterial dienten die nach dreimaligem Destilliren des Petroleums (Kerosins) aus dem Erdöl von Bibi-Eibat zwischen 105—115° und 115—125° gewonnenen Antheile. Dieselben wurden zuerst mit concentrirter und dann mit rauchender Schwefelsäure behandelt, die entstandene Lösung der Sulfosäuren stark mit Wasser verdünnt und nach längerem Kochen mit Kalk gesättigt. Die vom Gyps abgeschiedenen Sulfoproducte wurden darauf über Kalkhydrat abdestillirt und die übergegangenen Kohlenwasserstoffe fractionirt. In den hierbei unter 95° siedenden Destillaten wurde Benzol durch Abkühlen ausgeschieden, in den Antheilen von 75—110° die Anwesenheit von Benzol und Toluol durch Darstellen von Anilin und Toluidin nachgewiesen, aus dem Antheil 110—120° Dinitrotoluol dargestellt und in dem Antheil 130—141° Isoxylol durch Ueberführen in Trinitroisoxylol und Dibrommetaxylol entdeckt. Jawein.

Bemerkungen über die Natur des Invertzuckers und über die auswählende Gährung von E. Maumené (*Compt. rend.* 101, 695—696). Verfasser hält Invertzucker für ein Gemisch von mindestens 3 Zuckerarten (entgegen Bourquelot, *diese Berichte* XVIII, Ref. 501) und bestreitet von neuem die auswählende Gährung (vergl. Leplay, *diese Berichte* XVIII, Ref. 551). Gabriel.

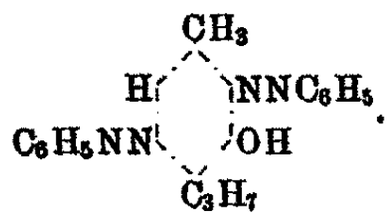
Ueber einige einbasische Salicylate von Hugo Milone (*Gazz. chim.* XV, 219—228). Verfasser stellt eine grosse Reihe derartiger Salze dar. Die Salicylate des Calciums, Baryums, Strontiums, Mangans und Zinks krystallisiren mit 2, das des Cadmiums mit 1 und das des Magnesiums mit 4 Molekülen Krystallwasser. Dennstedt.

Ueber die Constitution des Phenylazothymols und des Diphenylazothymols von G. Mazzara (*Gazz. chim.* XV, 228—232). Die bereits in einer früheren Abhandlung beschriebenen Verbindungen (*diese Berichte* XVIII, Ref. 335), für welche jetzt die Schmelzpunkte 84° (früher 85—90°) und 174° (früher 168°) angegeben werden, sind der Reduction unterworfen worden. Das Phenylazothymol wurde mit Zinn und concentrirter Salzsäure erhitzt, das Reactionsproduct eingedampft, mit Wasser verdünnt und das Zinn ausgefällt, das Filtrat unter Einleiten von schwefliger Säure eingedampft, der Rückstand mit einer concentrirten Lösung von Eisenchlorid behandelt und mit Wasserdämpfen destillirt. Es wurden so bei 45° schmelzende Krystalle von Thymochinon erhalten, die sich mit schwefliger Säure in bei 145°

schmelzendes Thymohydrochinon verwandeln. Hiernach kommt dem Körper die Formel zu:



Wird das Diphenylazothymol der gleichen Behandlung unterworfen, so wird bei 167—169° schmelzendes Oxythymochinon erhalten und hieraus für das erstere die folgende Formel aufgestellt:



Denstedt.

Ueber die Bibromparaoxybenzoësäure von Alessio Alessi (*Gazz. chim.* XV, 242—244). Balbiano hat aus seinen Versuchen, über die in *diesen Berichten* XVI, 1233 und XVII, Ref. 253 referirt worden ist, geschlossen, dass in der Bibromanissäure die Bromatome zu einander die Metastellung, in Bezug auf die Methoxylgruppe dagegen die Orthostellung einnehmen. Dass bei den Versuchen Balbianos keine Umlagerung der Bromatome stattgefunden hat, wird vom Verfasser dadurch nachgewiesen, dass er beim Erwärmen der Bibromanissäure mit Jodwasserstoff unter gewöhnlichem Druck Bibromparaoxybenzoësäure erhält (Schmelzp. 265—266° unter Zersetzung), identisch mit der von Balbiano beschriebenen Säure. Denstedt.

Ueber das Camphophenylhydrazin von L. Balbiano (*Gazz. chim.* XV, 246—248). Wird 1 Theil Campher in kaltem Alkohol gelöst, $1^1/_2$ Theile salzsaures Phenylhydrazin und 2 Theile Natriumacetat, gelöst in 10 Theilen Wasser, hinzugefügt, der ausgefallene Campher durch Zusatz von Alkohol wieder in Lösung gebracht und 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, so bildet sich ein Oel, das, mit Chlorcalcium getrocknet, bei einem Druck von 17 cm Quecksilber bei 235—243° siedet und bei —15° noch nicht erstarrt. Nach der Analyse ist dieses Oel Camphophenylhydrazin. Verfasser reservirt sich die weitere Untersuchung dieses Körpers. Denstedt.

Ueber Nitroresorcin von Giorgio Errero (*Gazz. chim.* XV, 261—274). Verfasser setzt die von Schiaparelli und Abelli begonnene Untersuchung über Nitroderivate des Resorcins fort, s. *diese Berichte* XVI, 872. — Bei Einwirkung von Salpetersäure (1.40) auf Dibenzoylresorcin wird Trinitrodibenzoylresorcin, $NO_2 . C_6H_3(O.CO.C_6H_4NO_2)_2$, Schmelzpunkt 123—124°, erhalten. — Durch Verseifung

dieses Körpers mit alkoholischem Kali erhält man ein Gemisch von Nitroresorcin und Metanitrobenzoësäure, welche folgendermaassen getrennt werden können. Entweder durch Acetyliren des Nitroresorcins mit Acetylchlorid oder durch Krystallisation der verschieden löslichen Kupfersalze oder endlich am besten durch Aetherification der Metanitrobenzoësäure. — Es werden noch folgende Körper beschrieben: Mononitrodibenzoyldiresorcin, $NO_2 . C_6H_3(O . CO . C_6H_5)_2$, dargestellt, entweder aus Nitroresorcin und Benzoylchlorid oder durch Nitriren von Dibenzoylresorcin, sternförmig gruppirte Nadeln, Schmelzpunkt 111°. Lange Zeit mit Zinn und concentrirter Salzsäure gekocht, wird es gleichzeitig reducirt und verseift. — Mononitromonobenzoylresorcin, Mononitrodiacetylresorin Schmelzpunkt 90—91°. Durch Einwirkung von Brom auf diesen Körper erhält man Dibromnitroresorcin, bei 147—148° schmelzend. Dennstedt.

Ueber die trockene Destillation der Pyridinsulfonsäure, β-Dipyridin von T. Leone und V. Oliveri (*Gazz. chim.* XV, 274—277). Wird Pyridinsulfonsäure in kleinen Portionen aus Glasretorten destillirt und das Destillat mit sehr concentrirter Kalilösung versetzt, so scheidet sich ein Oel ab, welches mit Kali getrocknet und destillirt wurde. Der zuerst übergehende Theil (²/₃) ist Pyridin, der Rest geht bei 280—310 über; bei wiederholter Destillation findet man den Siedepunkt 286—288°. Wird das Product mit Schnee abgekühlt, so erstarrt es zu farblosen, prismatischen Krystallen, die bei 68° schmelzen. Analyse und Dampfdichte führen zur Formel $C_{10}H_8N_2$. Verfasser halten den Körper identisch mit dem Metadipyridyl von Skraup und Vortmann (*diese Berichte* XVI, 2521). Dennstedt.

Ueber die Thymylphosphorsäuren von Giulio Discalzo (*Gazz. chim.* XV, 278—282). Das Chlorid der Monothymylphosphorsäure wird erhalten durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Thymol in äquivalenten Mengen. Es ist eine ungefärbte Flüssigkeit, die leicht an der Luft raucht und bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung bei 280—285° siedet. Bei 300 mm siedet es ohne Zersetzung bei 246—249°. Mit Wasser zersetzt es sich zu Monothymylphosphorsäure, gleichzeitig bildet sich stets wenig Thymol und Phosphorsäure (siehe Jacobsen, *diese Berichte* VIII, 1519). Monothymylphosphorsäure ist eine ölige Flüssigkeit, die sich bei der Destillation in Thymol und Metaphosphorsäure zersetzt. Das Baryumsalz krystallisirt mit 4 Molekülen Wasser, welche es bei 120° verliert. Das Chlorid der Dithymylphosphorsäure wird erhalten durch mehrstündiges Erwärmen von 2 Molekülen Thymol und 1 Molekül Phosphoroxychlorid. Es ist eine ungefärbte, schwach fluorescirende Flüssigkeit, die bei 320 mm Druck bei 330—340° siedet. Mit Wasser zersetzt es sich zu Dithymylphosphorsäure, deren Baryumsalz mit

5 Molekülen Wasser krystallisirt, sehr bitteren Geschmack besitzt und leicht löslich in Alkohol ist. — Die Dithymylphosphorsäure wird auch erhalten durch Kochen von Trithymylphosphat mit alkoholischem Kali. Wendet man alkoholischen Baryt an, so wird direct das oben beschriebene Baryumsalz erhalten. Dennstedt.

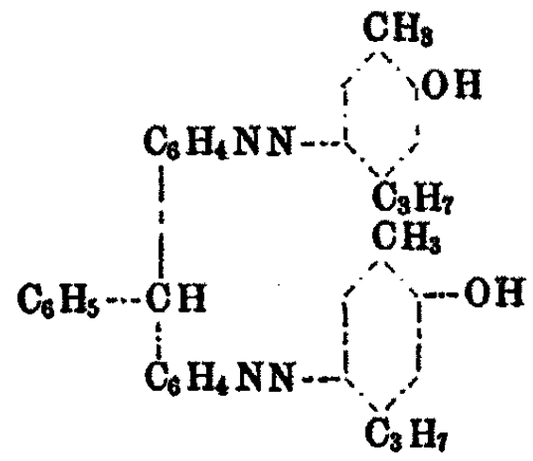
Ueber einige Anisate von G. Borella (*Gazz. chim.* XV, 303—305). Die folgenden Salze der Anissäure werden durch Einwirkung von Natriumanisat auf das entsprechende Sulfat für die wenig oder unlöslichen Salze und durch Einwirkung von Baryumanisat auf die entsprechenden Sulfate für die leicht löslichen Salze dargestellt. Die neutralen Salze des Kupfers, Mangans, Nickels, Cobalts, Zinks und Cadmiums, sie krystallisiren alle mit 3 Molekülen Wasser. — Basisches Kupferanisat bildet sich beim Kochen des neutralen Salzes mit Wasser, $C_6H_4(OCH_3)COOCuOH$. — Chromanisat erhält man als grünes, krystallinisches Pulver beim Erkalten einer heissfiltrirten Baryumanisatlösung, die mit Chromsulfat gefällt wurde, $(A_6Cr_2)_2 + Cr_2(OH)_6$. Dennstedt.

Einige Notizen über Arum Italicum von G. Spica und G. Biscaro (*Gazz. chim.* XV, 238—242). Aus den Blüthenkolben von Arum Italicum wird von den Verfassern ein Glucosid gewonnen, welches sich vollkommen identisch mit Saponin erweist. Die bereits ausgepressten Blüthenkolben wurden während zweier Tage mit Wasserdämpfen destillirt. Es wurde so eine flüchtige Base gewonnen von eigenthümlichem Geruch, die ein zerfliessliches, salzsaures Salz und ein schön krystallisirendes Platinsalz giebt. Das Studium dieser Base soll fortgesetzt werden. Dennstedt.

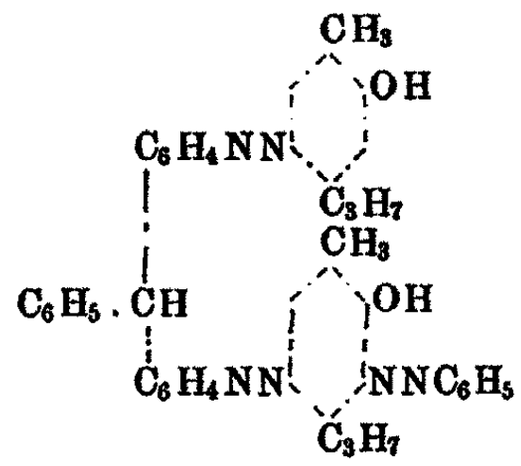
Ueber die Zersetzung nicht gesättigter Dämpfe der organischen Substanzen, flüchtiger Alkohole, einfacher und zusammengesetzter Aether, Aldehyde, Amine u. s. w. mit Hülfe einer Reihe elektrischer Funken von A. Pizzarello (*Gazz. chim.* XV, 233—238). Verfasser hat in einem nach Roiti und Eccher modificirten mit Funkendrähten versehenen Mariotte'schen Apparat die »nicht gesättigten« Dämpfe der oben angeführten Verbindungen durch den elektrischen Funken zerlegt. Die Alkohole und einfachen Aether werden hierbei zerlegt in $CO . H_2 . C_2H_2$ und C, die zusammengesetzten Aether und die Säuren geben nebenbei 1 Molekül Wasser. Es ist besonders auffallend, dass bei der Zersetzung der Alkohole kein Wasser gebildet wird. Dennstedt.

Neue Azoderivate des Carvacrols von G. Mazzara (*Gazz. chim.* XV, 305—315). Carvacrolbidiazotriphenylmethan wird erhalten, wenn man das Salz des Bidiazotriphenylmethans auf 2 Moleküle in Kali gelösten Carvacrols in verdünnten und wohl abgekühlten Lösungen

einwirken lässt. Der entstehende orangefarbige Niederschlag wird in Aether oder Chloroform gelöst und mit Petroleumäther gefällt. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Procedur erhält man die reine, gegen 130° schmelzende Substanz, der die folgende Formel zukommt: $C_6H_5 . CH(C_6H_4NNC_6H_2.OH.CH_3.C_3H_7)_2 - {}^1/_2H_2O$. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure und Oxydation des Reductionsproductes mit Eisenchlorid erhält man Thymochinon; danach kommt der Verbindung die folgende Constitutionsformel zu:



In ähnlicher Weise wird durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Carvacrolbidiazophenylmethan ein krystallinischer, dunkelrother Niederschlag erhalten, dem nach Analyse und Reductionsproducten die Formel



zugeschrieben wird. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Carvacroldibiazotriphenylmethan wird die entsprechende Chlorverbindung erhalten.

Dennstedt.

Physiologische Chemie.

Physiologische Wirkung der Rubidiumsalze von A. Richet (*Compt. rend.* 101, 667—669). Die tödtliche Minimaldose Rubidium (als Chlorid angewandt) beträgt auf 1 kg Körpergewicht bei Schildkröten, Fischen, Fröschen, Meerschweinchen, Tauben und Kaninchen im Mittel 1 g. Es ist also halb so giftig als Kalium. Viel giftiger als bei subcutaner Einspritzung wirkt das Rubidiumsalz, wenn man es in die Venen einspritzt. Hunde starben nach einer Veneneinspritzung von 0.297—0.613 g Rubidium auf 1 kg Körpergewicht. Gabriel.

Ueber die physiologische Wirkung der Lithium-, Kalium- und Rubidiumsalze von A. Richet (*Compt. rend.* 101, 707—710). Für Fische, Schildkröten, Frösche, Tauben, Meerschweinchen und Kaninchen betragen die tödtlichen Dosen Lithium resp. Kalium resp. Rubidium (als Chloride angewandt) ca. 0.1 resp. 0.5 resp. 1.0 g, stehen also nahezu im Verhältniss der Atomgewichte der 3 Metalle. Im Hinblick auf die hervorragende Unschädlichkeit der Natriumsalze scheint die Giftigkeit der genannten Salze dadurch erklärbar, dass sie vielleicht Molekül pro Molekül das in den Geweben vorhandene Chlornatrium ersetzen. Gabriel.

Ueber Pyridincholin, Pyridinneurin und Pyridinmuscarin, und über die physiologische Wirkung der Aethyl-, Oxäthyl-, Dioxäthyl- und der Vinylgruppe in den quaternären Basen von F. Coppola (*Gazz. chim.* 15, 330—345). Cholin, Neurin und Muscarin sind bekanntlich die Hydrate des Oxäthylen-, des Vinyl- und des Dihydrooxäthylentrimethylammoniums. Verfasser stellt sich die Aufgabe, zu untersuchen, ob die physiologische Wirkung dieser Basen gebunden sei an die Gegenwart der drei besonderen Alkoholradicale, oder ob sie vielmehr von der allen gemeinsamen Trimethylgruppe abhänge. Um dies zu entscheiden, stellt er drei neue Ammoniumbasen dar, welche an Stelle der drei Methylgruppen Pyridin enthalten; nämlich Pyridincholin, Pyridinneurin und Pyridinmuscarin und untersucht deren physiologische Eigenschaften.

Pyridincholin. Das salzsaure Salz wird erhalten durch Erhitzen von Pyridin (15 g) mit der gleichen Menge Glycolchlorhydrin, während 8 Stunden auf 100° im geschlossenen Rohr. Sehr schöne farblose, zerfliessliche Prismen. leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Das Platindoppelsalz hat die Zusammensetzung $\left(\begin{matrix}C_5H_5\\C_2H_4OH\end{matrix}N\,Cl\right)_2 Pt\,Cl_4$. Die freie Base konnte wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht erhalten werden.

Pyridinneurin. Pyridinjodäthylammoniumjodid wird erhalten, wenn eine sehr concentrirte wässrige Lösung des Pyridinhydroxäthylenammoniumchlorids während 8 Stunden im geschlossenen Rohr auf 140° mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor erwärmt wird. Weisse undurchsichtige Prismen der Zusammensetzung $(C_5H_5)(C_2H_4J)NJ$. Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Mit feuchtem Silberoxyd erhält man das Pyridinvinylammoniumhydrat. Die freie Base ist ebenfalls zersetzlich, ihr Platinsalz hat die Zusammensetzung $[(C_5H_5)(C_2H_3)NCl]_2PtCl_4$.

Pyridinmuscarin. 3 g des vollkommen trockenen Pyridinhydroxäthylenammoniumplatinchlorids wurden mit Salpetersäure (1.48) ½ Stunde gekocht, mit Wasser gefällt und der Niederschlag wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Sehr schöne orangegelbe Nadeln der Zusammensetzung $\left(\begin{matrix}C_5H_5\\C_2H_3\end{matrix}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}NCl\right)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

Das Chlorid der Base wird aus dem Platinsalz mit Kaliumchlorid erhalten, die freie Base ist ausserordentlich zersetzlich. Vergleicht man die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen mit denen der entsprechenden Trimethylverbindungen, so findet man vollkommene Analogie; diese Eigenschaften sind also unabhängig von der Natur der tertiären Base, von der sie abstammen.

Ihrem physiologischen Character nach gehören die Basen zu denjenigen Alkaloiden, welche die typische Wirkung des Curare besitzen. Was ihre Giftigkeit anbelangt, so nimmt dieselbe vom Oxäthylen- zu dem Vinyl- und von diesem zum Dioxyäthylen-Derivat merklich zu. Wenngleich man die Giftigkeit des Pyridins nicht direct mit dem Pyridincholin vergleichen kann, da ihre Wirkungen verschiedener Natur sind, so kann man doch die Giftigkeit des letzteren ungefähr vier Mal so stark annehmen, als die des Pyridins.

Während das Pyridin auf die cerebrospinalen Centren wirkt, wirken seine Derivate auf die Endigungen der motorischen Nerven. Nach dem Verfasser ist die curareartige Wirkung einer Base nicht an die Gegenwart der Methylgruppe oder irgend eines anderen Radicals gebunden, sondern sie ist eine Function der quaternären Basen überhaupt. Auch das Pyridin schliesst sich diesem allgemeinen Gesetz an, in Ammoniumbasen verwandelt, zeigt es deutlich die Wirkung des Curare.

Was die Energie der Wirkung der drei Basen anbelangt, so ist sie vollkommen analog den entsprechenden Trimethylaminbasen und wie das Pyridin wirksamer ist, als das Trimethylamin, so sind auch die Pyridinderivate giftiger, als die entsprechenden Trimethylate.

Endlich muss man der OH-Gruppe, wie es z. B. auch bei den Phenolen der Fall ist, die Fähigkeit zuertheilen, die Giftigkeit dieser

Verbindungen zu erhöhen. (S. Stolnikow, *Zeitschr. f. phys. Ch.* VIII, 235). Der Umstand, dass das Vinylradical eine stärkere Wirkung auf den thierischen Organismus zeigt, hängt nach dem Verf. mit der doppelten Bindung zusammen und er erinnert an die giftigere Wirkung derartiger Körper. (Allylsenöl, Crotondehyd, Acroleïn u. dergl.) im Vergleich zu den entsprechenden gesättigten Verbindungen.

Was endlich den Umstand anbelangt, dass Cholin, Neurin und Muscarin sich in ihrem physiologischem Verhalten von den anderen quaternären Basen entfernen, so hängt dies nach dem Verfasser von secundären Eigenschaften ab, welche der Curarewirkung entgegengesetzt sind und so dieselbe verdecken. Dennstedt.

Directe Fixirung des freien Stickstoffs durch gewisse Thonböden von Berthelot (*Compt. rend.* **101**, 775—784). Verfasser hat verschiedene Thonböden (gelben, thonhaltigen Sand, weissen Thon, Kaolin) unter verschiedenen Bedingungen, nämlich im Zimmer, inmitten einer Wiese (0.7 m über dem Boden), auf einem 29 m hohen Thurm, in hermetisch verschlossenem Gefäss (1 kg Erde in einer 4 L-Flasche) beobachtet und constatirt, dass sie in allen Fällen langsam Stickstoff fixiren; diese Wirkung ist unabhängig von der Salpetersäurebildung oder Ammoniakbildung und durch Mikroorganismen veranlasst, tritt nicht im Winter auf, geht durch eine Erhitzung auf 100° (Sterilisation) verloren und zeigt sich im Licht und im Dunkeln, jedoch stärker im Lichte. Von den zahlreichen analytischen Daten seien folgende angeführt, welche die Stickstoffaufnahme pro 1 kg Material während der Zeit von April—October 1885 erkennen lassen:

Material	Stickstoffgehalt zu Anfang	Flasche (hell)	Zimmer	Wiese	Thurm
Gelber Sand . .	0.1910	0.1289	0.1179	0.0083	— g
Sand	0.1119	0.1503	0.1639	0.1295	0.1396 »
Kaolinthon . . .	0.0210	0.0494	0.0407	0.0353	0.0557 »
Kaolin	0.1056	0.1236	»	0.1144	0.1497 »

Diese Resultate zeigen einen der Regenerationsprocesse, denen der natürliche Boden seine unerschöpfliche Fruchtbarkeit verdankt. Gabriel.

Ueber die im Harne von Diabetikern vorkommende pathologische Säure von E. Stadelmann (*Zeitschr. f. Biol.* **21**, 140—144). Verfasser, welcher zuerst aus diabetischem Harn durch Destillation Crotonsäure darstellte (*diese Berichte* XVII, Ref. 180), giebt nunmehr, übereinstimmend mit Külz (*diese Berichte* XVIII, Ref. 451) an, dass es sich nicht um β-, sondern um α-Crotonsäure handelt, und stimmt Minkowski (*diese Berichte* XVII, Ref. 334, 535) und Külz (ibid.

p. 534) zu, nach denen dieselbe nicht präformirt im Harn vorkommt, sondern aus Oxybuttersäure entsteht. Zur Vermeidung dieser Umwandlung ist das starke Eindampfen der freien Säure zu unterlassen. Verfasser beschreibt die Baryum-, Zink-, Cadmium-, Natrium- und Silbersalze der aus diabetischem Harn dargestellten Oxybutter- und Crotonsäure, von denen die letztgenannten sich zur Trennung der beiden Säuren eignen. Der Schmelzpunkt der Crotonsäure, welche bei 183—184° siedet und schon mit den Wasserdämpfen flüchtig ist, liegt bei 71—72°. Die Elementaranalyse der freien Säure sowie des Platindiammoniumsalzes ergab mit den theoretischen gut übereinstimmende Zahlen. Der Crotonsäure und der Oxybuttersäure fehlen nach Verfasser reducirende Eigenschaften, sie werden durch Eisenchlorid nicht roth gefärbt, auch nicht ihre Salze (gegen Minkowski, *diese Berichte* XVII, Ref. 536). Herter.

Ueber die Verwerthung der Cellulose im thierischen Organismus von Woldemar von Knieriem (*Zeitschr. f. Biol.* 21, 67—139). Verfasser experimentirte mit mehr oder weniger reiner Cellulose, nämlich mit der beim Extrahiren verschiedener pflanzlicher Futterstoffe mit verdünnter Natronlauge ($1^1/_4$ pCt.) oder Kalilauge, mit verdünnter Schwefelsäure ($1^1/_4$ pCt.), nochmals mit Alkalilauge und schliesslich mit Aether-Alkohol als Rückstand verbleibenden »Rohfaser«. Die partielle Verdaulichkeit (resp. Löslichkeit) dieses Rückstandes wurde zuerst von Haubner (*Z. f. Landwirthsch.* 1855, 177) für das Rind nachgewiesen. In Versuchen, welche Verfasser an sich selbst anstellte, wurden von der ziemlich verhärteten Rohfaser der Scorzonera hispanica (als Gemüse zubereitet) 4.4 pCt. verdaut, von der zarten Rohfaser des Kopfsalats dagegen 25.32 pCt.; diese Zahlen sind kleiner als die von Weiske für den Menschen gefundenen (*Zeitschr. f. Biol.* 1870, 456). Uebereinstimmend mit Weiske's Beobachtungen an Gänsen wurde in den Versuchen des Verfassers an Hühnern Rohfaser (Watte, Papier, Roggen, Stroh, Schnittkohl) nicht verdaut, eben so wenig in den Versuchen an Hunden Wolle, Leinewand, Gras, in Uebereinstimmung mit Angaben von Frerichs, Hofmann und Voit; auch beim Igel wurde keine Rohfaser im Darmkanal gelöst. In diesen Versuchen wurde nach rohfaserfreier Nahrung rohfaserhaltige gegeben, die im Koth wieder ausgeschiedene Rohfaser bestimmt[1]) und der nicht wieder erhaltene Bruchtheil derselben als verdaut angenommen. Kaninchen gehen bei rohfaserfreier Nahrung an Darmverstopfung zu Grunde, wenn

[1]) Die Bestimmung geschah nach Henneberg, dessen Methode Verfasser derjenigen von Schulze, besonders aber derjenigen von Müller (*Centralbl. f. Agriculturchem.* 11, 273, 1877) den Vorzug giebt.

nicht zur Anregung der Darmperistaltik die Rohfaser durch eine Substanz von ähnlichen Eigenschaften ersetzt wird. Verfasser schaffte diesen Ersatz durch Hornspähne, welche unverändert wieder ausgeschieden wurden und konnte nun auch an Kaninchen obige Versuche anstellen. Ein Kaninchen verdaute von der Rohfaser des Schnittkohls 25.36 pCt., von der des Heues 52.47 pCt., von der des Papiers 54.3 pCt. Ein anderes Kaninchen verdaute von der Rohfaser des Möhrenmehls 65.3 pCt., ein drittes von der der Sägespähne 20.49 pCt., ein viertes von der der Kohlblätter 77.99 pCt. Von der Rohfaser der Nussschalen wurden nur 5.03 pCt. verdaut. Beim Durchgang durch den Darmkanal verliert die Rohfaser zunächst leichter verdauliche Theile, denn Fütterungsversuche mit der aus dem Koth wiedergewonnenen Substanz erwiesen eine Abnahme der Verdaulichkeit. Vergleichende Elementaranalysen der Rohfaser des Futters und des Koths ergaben in Uebereinstimmung mit früheren Untersuchungen einen geringeren Kohlenstoffgehalt der letzteren; der zur Verdauung gelangende Antheil war stets kohlenstoffärmer als die ursprüngliche Rohfaser mit 43.90 pCt. C (Papier) bis 50.66 pCt. (Sägespähne). Die Zusammensetzung des verdauten Antheils von Heu-Rohfaser näherte sich (entsprechend den Angaben von G. Kühn, H. Schulze und Ahronstein, *Journ. f. Landwirthsch.* 1866, 287) derjenigen reiner Cellulose, für andere Rohfaserarten ergaben sich erhebliche Abweichungen. Weitere Versuche dienten zum Nachweis, dass die durch die Verdauung (resp. Lösung) der Rohfaser im Darmkanal gebildeten Producte oder wenigstens ein Theil derselben resorbirt und für die Ernährung des Organismus verwendet wird. Die Beifütterung von Rohfaser verringert den Eiweiss- und Fettverbrauch resp. begünstigt den Fleischansatz in ähnlicher Weise, wie es nach den Untersuchungen von Voit die übrigen Kohlehydrate der Nahrung thun. Die diesbezüglichen Versuche des Verfassers wurden am Kaninchen angestellt, bei den Respirationsversuchen wurde derselbe von Karl Voit und M. Rubner unterstützt. Die Details dieser Untersuchungen, welche sich auch auf die Vergleichung der eiweissparenden Wirkung von Rohrzucker und Milchzucker mit derjenigen der Rohfaser erstreckten, sind im Original nachzusehen. Als die Umwandlungsproducte, welchen die Cellulose ihren Nährwerth verdankt, sieht Verfasser die nach Tappeiner (*diese Berichte* XVI, 1734 und XVII, 262) daraus entstehenden fetten Säuren an. Herter.

Analytische Chemie.

Ammoniumferrosulfat als Reagens auf Salpetersäure von Alfonso Rosa (*Gazz. chim.* XV, 295—296). Lösungen, welche auf 2000 Theile Wasser 1 Theil N_2O_5 enthalten, gemischt mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, geben, wenn man vorsichtig 4—5 ccm einer gesättigten Ammoniumferrosulfatlösung aufschichtet, sofort die bekannte dunkle Zone. Bei einem Gehalt von 1 Theil N_2O_5 in 20 000 Theilen Wasser tritt die Färbung noch deutlich nach einigen Minuten ein. Das Reagens eignet sich daher besonders für die Wasseranalyse. Wasser, welches direkt die Reaction giebt, enthält mindestens 50 mg N_2O_5 im L. Im negativen Fall concentrirt man $^1/_5$ L auf 10 ccm und wiederholt die Reaction auf die filtrirte Flüssigkeit. Tritt nach einigen Minuten keine Färbung ein, so enthält das fragliche Wasser weniger als 2 mg N_2O_5 im L.

Dennstedt.

Spectralanalyse der Elemente der Erdatmosphäre von J. Janssen (*Compt. rend.* 101, 649—651). In 60 m langer Schicht zeigt der Sauerstoff unter allmählich ansteigendem Druck immer zahlreichere Linien oder Linienbündel. Zunächst treten die nach Egoroff den Linien A und B des Sonnenspectrums entsprechenden Linien (oder Büschel) im Roth auf; bei höherem Druck (bis zu 27 Atm. wurde er gesteigert) machen sich jenseits A Absorptionserscheinungen bemerkbar; Linien zwischen A und B, B und C bedürfen zum sicheren Nachweis noch stärkeren Druckes. Endlich zeigen sich bei starkem Druck drei dunkele Streifen (im Roth bei *a*, im Gelbgrün bei D und im Blau), welche im Sonnenspectrum fehlen.

Gabriel.

Ueber die Bestimmung des Gerbstoffes von Bertram Hunt (*Soc. Chem. Ind.* IV, 263—266). Bei Ausführung der Gerbstoffbestimmung nach Löwenthal sättigt Procter die mit Gelatinlösung und verdünnter Schwefelsäure versetzte Tanninlösung mit Kochsalz und schüttelt dann unter Zugabe von etwas Kaolin. Verf. findet die Sättigung mit Kochsalz unnöthig; es genügt zu 50 cc der Tanninlösung 25 cc Gelatinlösung und 25 cc einer gesättigten Kochsalzlösung, welche im L 50 cc concentrirter Schwefelsäure enthält, zuzufügen, und dann mit Kaolin oder Bariumsulfat zu schütteln. Nach Procter's Verfahren soll ausser Tannin auch Gallussäure teilweise gefällt werden. — Aus Extracten von Gamber und ähnlichen Substanzen wird durch Gelatin und Salz nicht aller Gerbstoff gefällt; in solchem Falle muss man zu reinem Hautpulver greifen. — Der Abhandlung sind die vom Verfasser ermittelten Tanningehalte einer grofsen Anzahl Gerbmaterialien beigefügt.

Schertel.

Bericht über Patente

von Arnold Reissert.

Ewer & Pick in Berlin. Verfahren zur Darstellung gelber bis gelbbrauner Farbstoffe durch Einwirkung von Harnstoffen auf aromatische Amine und tetraalkylirte Diamidobenzophenone. (D. P. 31936 vom 9. Mai 1884.) Schmilzt man Harnstoff mit salzsaurem Dimethylanilin und wasserfreiem Chlorzink zusammen, so färbt sich die Schmelze tief gelb unter Bildung eines rein gelben Farbstoffes. Nicht allein mit tertiären Aminen, sondern auch mit primären und secundären aromatischen Aminen werden unter denselben Bedingungen gelbe Farbstoffe gebildet.

Farbstoffe dieser Art werden auch erhalten, wo Cyansäure, Harnstoffe oder Abkömmlinge derselben mit aromatischen Aminen unter Bedingungen zusammentreffen, welche eine Condensation einleiten oder ermöglichen.

Als Typen der Farbstoffbildung bei der Reaction werden angegeben:

1. Einwirkung von Diphenylharnstoff auf Salmiak.
2. Einwirkung von Harnstoff auf Anilinchlorhydrat.
3. Einwirkung von Carbanilamid (Monophenylharnstoff) auf Anilinchlorhydrat.
4. Einwirkung von Carbanil auf Anilinchlorhydrat.

Man kann die Harnstoffe sowohl, als auch die Amine bezw. ihre Salze variiren und gelangt stets zu mehr oder weniger schönen, gelben bis braunen Farbstoffen.

Auch die geschwefelten Abkömmlinge der Cyansäure bezw. des Harnstoffes verhalten sich in analoger Weise wie die sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Farbstoffe derselben Klasse erhält man durch Einwirkung von Cyansäurederivaten auf die tetraalkylirten Diamidobenzophenone.

An Stelle eines aromatischen Amins oder eines tetraalkylirten Diamidobenzophenons kann man auch ein Gemisch von beiden anwenden im molekularen Verhältniss 2 : 1.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M. Verfahren zur Darstellung von am Stickstoff alkylirten Pseudostyrilen aus den Ammoniumverbindungen von Metacarbonsäureäthern der Pyridin-, Chinolin- etc. Basen. (D. P. 32280 vom 12. December 1884.) Unter Pseudostyrilen sind

die den Orthooxypyridin-, chinolin etc. Basen isomeren Verbindungen zu verstehen, welche statt der Atomgruppirung $N = C(OH)$ die isomere Gruppe $CO - NH$ (Imid und Carbonyl) enthalten.

Am Stickstoff alkylirte Pseudostyrile enthalten also die Atomgruppirung $CO - NR$.

Zur Darstellung dienen die Monocarbonsäureester der Pyridin- und Chinolinbasen, welche die Carboxylgruppe in der Metastellung zum Stickstoff enthalten.

Dieselben werden durch Anlagern von Jodalkyl in das Jodid der Ammoniumbase übergeführt; z. B. giebt der Phenyllutidinmonocarbonsäureester, $C_5H.(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)(C_6H_5)N$, mit CH_3J die Ammoniumbase $C_5H(CH_3)_2(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)N.CH_3J$.

Durch Behandeln dieses Ammoniumsalzes mit Alkali entsteht ein Dehydrid $C_{15}H_{15}O_2N$, welches beim Erwärmen mit concentrirten Mineralsäuren unter Abspaltung von Essigsäure das methylirte Pseudostyril des Phenylpicolins giebt:

$$CO.C_4H_2(CH_3)(C_6H_5)(NCH_3).$$

Die Monocarbonsäureester werden durch Spaltung der sauren Dicarbonsäureester in der Hitze hergestellt.

Aus den freien Pseudostyrilen lassen sich die alkylirten Pseudostyrile durch Erwärmen mit 1 Molekül Natrium und 1 Molekül Halogenalkyl in alkoholischer Lösung erhalten.

Eugen Schaal in Stuttgart. Verfahren zur Herstellung von Harzsäureestern, welche die gebräuchlichen Lackharze bei Herstellung von Lacken und Firnissen ersetzen können. (D. P. 32085 vom 25. September 1884.) Zur Herstellung von Harzsäureestern befreit man rohe Harzsäuren zunächst durch Destilliren oder Extrahiren von flüchtigeren und weicheren Antheilen und condensirt die harten Harzsäurerückstände mit Alkoholen oder Phenolen durch Erhitzen mit oder ohne Druck und mit oder ohne Zusatz die Reaction begünstigender Stoffe zu Estern. Die Harzsäureester werden durch Destillation im Vacuum in weichere und härtere harzartige Körper geschieden.

Zur Herstellung von Lacken und Firnissen aus Harzsäureestern werden diese nach Art der natürlichen Harze mit ätherischen oder fetten Oelen, mit Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen verarbeitet.

Louis Aubert & Victor Giraud in Lyon. Verfahren der Umwandlung von Stärke und Cellulose in Rohrzucker (Saccharose) unter Anwendung von Elektricität. (D. P. 32388 vom 3. December 1884.) Die das Stärkemehl enthaltenden Substanzen, hauptsächlich Kartoffeln, werden zuerst wie zur Herstellung von Stärkezucker (Glucose) mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Salpeter-

säure gekocht, bis sich sämmtliches Stärkemehl aufgelöst hat, und darauf weiter bei Siedehitze etwa zwei Stunden lang einem durch eine Dynamomaschine erzeugten elektrischen Strome von sorgfältig regulirter, bestimmter Stärke ausgesetzt, wobei durch Addition von 1 Molekül Wasser zu 2 Molekülen Stärke oder von 1 Molekül Stärke zu 1 Molekül Glucose oder durch Abspaltung eines Moleküls Wasser von 2 Molekülen Glucose die Saccharose sich bilden soll. Die Lösung wird mit Calciumcarbonat neutralisirt, mit einem grossen Ueberschuss von Kalk gekocht, um etwa noch vorhandene Glucose und Dextrin zu zerstören, mit etwas basischem Bleisulfat entfärbt, filtrirt, saturirt, eingedickt und der Krystallisation überlassen.

Hans Müller, in Firma Fr. Müller, Chemische Fabrik in Leopoldshall bei Stassfurt. Verfahren zur Darstellung von Kaliumsulfat aus Magnesiumsulfat und Chlorkalium. (D. P. 32325 vom 15. October 1884.) Aequivalente Mengen Magnesiumsulfat, Chlorkalium und Eisenoxyd (Kiesabbrände) werden in einem Sodaofen 2—3 Stunden bei Glühhitze im Fluss gehalten; die erkaltete Schmelze wird zu feinem Pulver zerkleinert und mit heissem Wasser oder Kaliumsulfatmutterlauge ausgelaugt. Es resultirt eine gesättigte Lösung von 24—25° B., aus welcher sich beim Erkalten reines Kaliumsulfat abscheidet.

An Stelle des Magnesiumsulfates kann auch Schönit (Kaliummagnesiumsulfat) verwendet werden.

Alfred Lambotte in Brüssel. Verfahren zur Entzinnung von Weissblechabfällen und dergl., sowie von zinnhaltigen Rückständen. (D. P. 32517 vom 12. September 1884.) Die Abfälle werden mit verdünntem Chlorgas behandelt und zwar bei einer Temperatur, welche über dem Siedepunkte des Zinnchlorids liegt, damit dasselbe sofort nach seiner Bildung als Dampf fortgeführt wird, während es sonst, wenn es als Flüssigkeit mit den Rückständen in Berührung bleibt, unter Reduction zu Zinnchlorür die Bildung von Eisenchlorür veranlasst. Die Zinnchloriddämpfe werden durch Dampf oder Berührung mit feucht gehaltenen Flächen in geräumigen Condensationskammern niedergeschlagen oder von Zinnchloridlösung von mittlerer Concentration aufgenommen.

Leo Vignon & Co. in Lyon. Verfahren zur Darstellung von orangerothen und violetten Azofarbstoffen durch Einwirkung von Diazokörpern auf *a*-Naphtoldisulfosäure. (D. P. 32291 vom 27. Februar 1884.) Zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche sich in sauren Bädern langsam auf der thierischen Faser fixiren, lässt man die Diazoverbindungen der Amine und ihrer Sulfoderivate, insbesondere des Xylidins, Amidoazobenzols und deren Sulfoderivate, auf *a*-Naphtoldisulfosäure einwirken. Die letztgenannten

Amine geben Azofarbstoffe, welche bei der Färberei von Seide und Wolle die Orseille ersetzen können.

Die *a*-Naphtoldisulfosäure wird durch Erhitzen von 1 Theil *a*-Naphtol mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure während 8 bis 10 Stunden auf 100 bis 110° C. hergestellt.

Heinrich Oswald Miller in Moskau. Darstellung eines neuen gelben Farbstoffs. (D. P. 32356 vom 2. Mai 1884.) Aus dem mittelst Rhodankalium, chlorsaurem Kali und Salzsäure dargestellten Rohkanarin wird der gereinigte Farbstoff abgeschieden, indem man das Rohkanarin mit Kaliumhydrat in Wasser löst, die Lösung mit Aethylalkohol versetzt, die ausfallende Farbstoffkaliverbindung abfiltrirt, in Wasser löst und aus dieser Lösung den Farbstoff als solchen mit Salzsäure ausfällt. Die Kanarinalkalisalze färben Baumwolle ohne vorheriges Beizen gelb bis orange.

P. Monnet & Co. in La Plaine bei Genf (Schweiz). Verfahren zur Herstellung eines braunen Azofarbstoffes durch Einwirkung von Metaphenylendiamin auf diazotirtes Paraphenylendiamin. (D. P. 32502 vom 7. October 1884.) Man lässt eine Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin bei 0° C. oder einer in der Nähe von 0° C. liegenden Temperatur auf eine Lösung von diazotirtem Paraphenylendiamin (Molekül auf Molekül) einwirken, fällt die entstehende Base aus, filtrirt und behandelt sie mit Salzsäure.

Der Farbstoff zeigt andere Nuancen als das aus Metaphenylendiamin und diazotirtem Metaphenylendiamin entstehende Bismarckbraun.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel (Schweiz). Verfahren zur Darstellung gechlorter Phtalsäuren, namentlich von Tetrachlorphtalsäure, bezw. deren Anhydrid. (D. P. 32564 vom 1. Februar 1885.) Gechlorte Phtalsäuren, namentlich Tetrachlorphtalsäure (bezw. deren Anhydrid) entstehen durch Einwirkung von Chlor auf Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Antimon bezw. Antimonpentachlorid.

Bei Destillation des Reactionsproductes destillirt zunächst Antimonpentachlorid bezw. Trichlorid, dann das Anhydrid der Chlorphtalsäure.

J. Doutreleau & Co. in Graville près le Hâvre. Verfahren zum Entfärben und Reinigen von gerbstoffhaltigen Brühen mittelst Aluminiumthiosulfats (unterschwefligsaurer Thonerde). (D. P. 32632 vom 16. October 1884.) Die Brühen werden mit Lösungen von Aluminiumthiosulfat (unterschwefligsaurer Thonerde) oder von solchen Salzen, welche Aluminiumthiosulfat bilden, wie schwefelsaure Thonerde oder Alaun und Natrium- oder Baryumthiosulfat, versetzt und erwärmt.

M. Nahnsen in Schönebeck a. d. Elbe. Verfahren zur Darstellung eines löslichen, Kieselsäurehydrat enthaltenden, trocknen Pulvers zur Klärung von Abwässern. (D. P. 32638 vom 5. Februar 1885.) Feuchtes Kieselsäurehydrat wird mit kochender, concentrirter Thonerdesulfatlösung von 1.5 bis 1.7 specifischem Gewicht vermischt, worauf man das Gemisch erkalten lässt.

Theodor Korndorff in Leopoldshall-Stassfurt. Verfahren zur Reinigung von Abwässern durch mit Chlor gesättigte Kohle. (D. P. 32696 vom 23. December 1884.) In eine mit pulverisirter Kohle gefüllte, senkrechte Retorte wird von unten her Chlorgas eingeleitet; sobald an der oberen Oeffnung Chlor nachzuweisen ist, wird $^1/_3$ der Retortenfüllung unten abgezogen und das betreffende Quantum frischer Kohle oben nachgeschüttet. In der Weise mit Chlor gesättigte Kohle wird den zu reinigenden und durch Abdampf vorgewärmten Abwässern zugesetzt und mit diesen innig vermischt, was vortheilhaft durch ein Körting'sches Gebläse bewirkt wird.

William Augustus Rowell in Newcastle on Tyne, England. Verfahren zur Darstellung von Chromsäure mittelst Strontiumchromats und Schwefelsäure. (D. P. 32697 vom 24. December 1884.) Aus einer Chromatlösung wird mittelst eines löslichen Strontiumsalzes zunächst Strontiumchromat gefällt, und aus dem hiervon geschiedenen Filtrat sämmtliche als Strontiumchromat noch in Lösung vorhandene Chromsäure mittelst Baryumchlorid als Baryumchromat ausgefällt. Dieses Baryumchromat wird kochend mit einem grossen Ueberschuss ziemlich verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Das hierbei resultirende Gemisch von verdünnter Chromsäure und Schwefelsäure dient nach Trennung vom Baryumsulfat zur Zersetzung einer der darin enthaltenen Menge Schwefelsäure äquivalenten Menge des wie oben beschrieben erhaltenen Strontiumchromates. Die hierbei resultirende Chromsäurelösung wird vom Strontiumsulfat getrennt und zur Trockene verdampft.

Alfred Osten Walker in Chester, England. Abscheidung und Ansammlung der in Rauch, Luft oder Gasen suspendirten Theilchen durch elektrische Entladungen. (D. P. 32861 vom 27. Februar 1885.) In den Rauchröhren der Bleischmelzöfen werden zwei Stangen angebracht, welche mit Spitzen oder Ansätzen besetzt und unter Isolation mit der elektrischen Leitung verbunden sind. Durch die Spitzen dieser Stangen lässt man elektrische Ströme von hoher Spannung, welche z. B. von einer Reibungs- oder Influenzelektrisirmaschine geliefert werden, auf den Bleirauch, welcher die Rauchröhren durchzieht, einwirken. Die Metalltheilchen lagern sich in Folge dessen aneinander und sinken zu Boden.

Siegismund von Ehrenstein in Zduny. Trockene Scheidung von Rüben- und Fruchtsäften mit staubförmigem Aetzkalk. (D. P. 32671 vom 18. December 1884.) Der Aetzkalk wird nicht wie bekannt als Kalkmilch angewandt oder in groben Stücken im Safte gelöscht, sondern zu feinem Pulver oder Mehlstaub zerkleinert, um ihn möglichst rasch in allseitige Berührung mit dem Safte zu bringen, an Kalk zu sparen und den Nachtheil des Stückkalkes zu vermeiden, dass derselbe sich nicht vollständig löscht, und der dann zurückbleibende Kalkgries Störungen an den Kalkpumpen und Saftventilen verursacht.

Georg Luchs in Nürnberg. Verfahren zur Darstellung von reinem Calciumphosphat aus natürlichen kalkhaltigen Phosphaten oder dergleichen Schlacken wie Thomasschlacken u. s. w. (D. P. 32898 vom 22. Januar 1885.) Die gemahlenen und von etwa vorhandenen Metallen durch Absieben oder Schlämmen befreiten Phosphate werden mit in der fünf- bis fünfzehnfachen Menge höchstens lauwarmen Wassers gelöstem Alkalibicarbonat verrieben, worauf die Lauge von dem Rückstande (a) durch Filterpressen mit absoluter Auswaschung getrennt wird. Die Lauge wird zum Kochen erhitzt und hierauf unter Umrühren auf einmal mit soviel Kalkbrei versetzt, dass 9 Gewichtstheile Kalk auf 7 Gewichtstheile Posphorsäure kommen. Das ausgefallene Calciumphosphat wird von der Lauge getrennt, ausgewaschen und getrocknet.

Die vereinigten Laugen werden durch Abdampfen vom Waschwasser befreit, hierauf mit Kohlensäure gesättigt und von neuem verwendet. Nach längerem Gebrauch der Laugen müssen dieselben von aufgenommenen fremden Körpern befreit werden. Zu dem Ende werden die phosphorsäurehaltigen, d. h. noch nicht mit Kalk behandelten Laugen eingedampft, bis in 100 Gewichtstheilen Lauge 20 Gewichtstheile Natriumcarbonat enthalten sind. In die auf 30° C. abgekühlten Laugen wird Kohlensäure eingeleitet, wodurch Natriumbicarbonat ausfällt, das von der Lauge zu trennen ist.

Sollen eisenoxydphosphathaltige Phosphate verarbeitet werden, so müssen dieselben erst durch Glühen eines Gemisches derselben mit Bicarbonat und Kohle reducirt werden.

Der oben erhaltene Rückstand (a) wird mit Thon und Kieselsand in solchen Mengen versetzt, dass die gesammte Menge der Thonerde, des Kalkes und der Kieselsäure der des Portlandcements entspricht, hierauf getrocknet und in Cementöfen gebrannt. Die hierbei entweichende Kohlensäure geht in den Process zurück, das Brenngut dient als Cement.

Alfred Sternberg in Breslau. Verfahren zur Darstellung von Ferrocyanverbindungen aus Rhodansalzen. (D. P. 32892

vom 30. October 1884.) Eine wässerige Lösung eines Rhodansalzes wird mit Eisenfeile und Eisenoxydulhydrat oder Eisenoxydulsalz auf 110—120°, oder aber mit fein vertheiltem Eisen auf 120—140° in mit Rührwerk versehenem Autoclaven erhitzt. Oder eine mit Eisenfeile gemengte rhodansalzhaltige Masse wird mit Eisenvitriollösung begossen und das Gemenge an der Luft ausgebreitet.

Aus den Reactionsproducten werden die Ferrocyanverbindungen nach bekannten Methoden gewonnen.

Rudolf Schliwa in Luxemburg und Leopold Gildemeister in Dortmund. Entphosphorung und Entschwefelung des Eisens zwischen der Entkohlung. (D. P. 32589 vom 18. November 1884.) Dieses Verfahren zur Darstellung schmiedbaren Eisens durch den Bessemerprocess besteht in den folgenden, nach einander ausgeführten Operationen:

a) Zuschlag einer geringen Menge leicht schmelzbarer, basischer Substanz zur Bindung des oxydirten Siliciums und Abgiessen der gebildeten Schlacke;
b) theilweise Kohlenstoffverbrennung ohne erneuerten Zuschlag;
c) nach genügender Erhitzung Zugabe einer zweiten Menge von Zuschlag, hinreichend, um die Phosphorsäure zu binden, während die Kohlenstoffverbrennung aufgehoben wird;
d) nach vollendeter Phosphorverbrennung und wiederholtem Abguss der Schlacke völlige Verbrennung des Kohlenstoffs, soweit er nicht im Product verbleiben soll.

In die Windleitung wird ausserdem ein heizbares Reservoir eingeschaltet, mittelst dessen die Gebläseluft in beliebigem Grade mit Feuchtigkeit beladen wird, um mit ihrer Hilfe den Schwefel aus dem Roheisen als Schwefelwasserstoff zu entfernen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung violetter und blauer Rosaniline durch Einwirkung von Perchlormethylmercaptan auf tertiäre Amine. (D. P. 32829 vom 4. März 1885.) Das Perchlormethylmercaptan, CCl_4S, das Einwirkungsproduct von Chlor auf Schwefelkohlenstoff, wirkt bei mässiger Wärme auf tertiäre aromatische Amine unter Bildung blauer oder violetter Farbstoffe der Rosanilinreihe ein. Aus 1 Molekül Perchlormethylmercaptan und 3 Molekülen Dimethylanilin entsteht z. B. das salzsaure Hexamethylpararosanilin, das in schönen Krystallen zu erhalten ist. Aus 1 Molekül Perchlormethylmercaptan und 3 Molekülen Methyldiphenylamin entsteht das salzsaure Trimethyltriphenylpararosanilin, das in Alkohol mit rein blauer Farbe löslich, nach üblichen Methoden wasserlöslich gemacht werden kann.

Ausser diesen symmetrisch substituirten Derivaten lassen sich durch Combination mehrerer Amine in der Reaction auch unsymmetrische Reactionsproducte erzeugen. Es entsteht z. B. aus 2 Molekülen Dimethylanilin und 1 Molekül Methyldiphenylamin das salzsaure Pentamethylphenylpararosanilin.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Chinolinderivaten aus den Salzen von aromatischen Amidokörpern und Aceton oder dessen Condensationsproducten. (D. P. 32961 vom 3. März 1885.) Es werden je 3 Moleküle des Amidokörpers, z. B. Anilin, mit 6 Molekülen Aceton und 1 Molekül Nitrobenzol in einer Retorte gemischt, und in das Gemisch wird Salzsäuregas eingeleitet. Nachdem das Gemisch mit dem Gas gesättigt ist, wird unter andauerndem Einleiten von Salzsäure die Retorte erhitzt. Unter Entweichen von Chlormethyl tritt die Reaction ein. Nach mehrstündigem Erhitzen ist sie beendet. Der Retorteninhalt wird mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt und nun im Dampfstrom das überschüssige Nitrobenzol, unangegriffenes Aceton und gebildetes Mesityloxyd entfernt, dann alkalisirt und das ausfallende ölige Basengemisch rectificirt. Neben unangegriffenem Anilin resulirt eine Base vom Siedepunkt 257—258° (uncorr.) von chinolinartigem Geruch. Dieselbe ist eine tertiäre Base, $C_{11}H_{11}N$.

H. Müller in Hersfeld. Verfahren zur Herstellung von substituirten Benzaldehyden und von substituirtem Indigo. (D. P. 33064 vom 6. Mai 1884; Zusatz zu D. P. 30329; vergl. diese Berichte XVIII, Ref. 8.) Es ist die Darstellung von Metachlorbenzaldehyd, Siedepunkt 210—213°, von Dichlorbenzaldehyd, Siedepunkt 240—243°, und von Metabrombenzaldehyd, Siedepunkt 233 bis 236°, durch directes Chloriren bezw. Bromiren von Benzaldehyd bei Gegenwart wasserentziehender Mittel, wie Chlorzink, Chlorcalcium, Bromzink und von Metallchloriden, wie Eisenchlorid, Chloraluminium, Quecksilberchlorid, beschrieben.

Der Metachlorbenzaldehyd und Metabrombenzaldehyd werden durch Nitriren in je zwei Metachlororthonitrobenzaldehyde (Schmp. 78° und ölig) und in zwei Metabromorthonitrobenzaldehyde (Schmp. 73—74° und ölig) verwandelt. Diese werden in Chlorindigo bezw. Bromindigo nach Methoden übergeführt, wie solche in Patent No. 19768 geschützt sind. Der Dichlorbenzaldehyd giebt beim Nitriren einen Dichlororthonitrobenzaldehyd, welcher wesentlich mit dem in Patent No. 32238 beschriebenen übereinstimmt und nach dem dort geschützten Verfahren einen gechlorten Indigo giebt.

Eugen Schaal in Stuttgart. Verfahren zur Oxydation von Petroleum und ähnlichen Kohlenwasserstoffen zu

Säuren und zur Herstellung von Seifen und Estern dieser Säuren. (D. P. 32705 vom 25. September 1884.) Petroleum und die Kohlenwasserstoffe der Destillation von Braun- und Steinkohlen, Torf, Schiefer etc. werden in organische Säuren übergeführt, indem man bei Gegenwart von ätzenden Alkalien, Erdalkalien, Alkalicarbonaten oder sonst alkalisch reagirenden Stoffen die Kohlenwasserstoffe mit einem Luft- oder Sauerstoffstrom, mit oder ohne Druck, bei erhöhter Temperatur behandelt und die demnächst entstehenden Seifen zersetzt, das Gemisch der freien Säuren extrahirt und durch fractionirte Destillation oder auf Grund der ungleichen Löslichkeit in Petroleum oder ähnlichen Lösungsmitteln in Einzelfractionen sondert. Die genannten Kohlenwasserstoffe können auch in Säuren verwandelt werden, indem man dieselben mit indifferenten Stoffen, wie Bimsstein, Infusorienerde, Kochsalz, Glaubersalz, auch Kupfersalzen und Alkalien innigst vermengt und mit einem Luftstrom in der Kälte oder Wärme mit oder ohne Druck behandelt und die Seifen wie oben zersetzt.

Eine andere Methode der Oxydation von Petroleum besteht darin, dass man dasselbe mit Chlorkalk fein anreibt, mässig erwärmt, das Gemisch mit Salzsäure vom Kalk befreit, die gebildeten organischen Säuren mit Alkalien auszieht, schliesslich das zurückbleibende Oelgemisch mit Aetznatron schmilzt und die Seifen wie oben weiter behandelt. Man kann auch so verfahren, dass man das Petroleum etc. in ein durch Gasleitungsrohre verbundenes System von Gefässen bringt, gleichzeitig Salpetersäure mit Luft bei entsprechender Erwärmung einwirken lässt, schliesslich durch Alkalien die gebildeten organischen Säuren entzieht, das zurückbleibende Oelgemisch mit kaustischen Alkalien schmilzt und die gebildeten Seifen wie oben weiter verarbeitet.

Die durch Oxydation von Petroleum und ähnlichen Kohlenwasserstoffen nach den angeführten Verfahren sowie die durch Oxydation mit Luft ohne Alkalien und selbst auch bei Ansäuerung erhaltenen Säuren, sowie die aus den Monochlor- und Monosulfoverbindungen des Petroleums etc. durch Schmelzen mit kaustischen Alkalien erhaltenen Säuren werden nach entsprechender, in der Beschreibung ausgeführter Reinigung und Trennung in Seifen und esterartige Verbindungen übergeführt, welche theils zu Parfümeriezwecken, theils als Ersatz natürlicher Oele und Fette, theils an Stelle von Wachs, Asphalt, Pech und Lackharzen Verwendung finden können. Die nach den Verfahren isolirten flüssigen Säuren, ferner die Sulfosäuren des Petroleums und Säureester, letztere in Verbindung mit den Säuren, können als Ersatz für Tournantöl dienen.

Martin Kiliani in München. Zinkgewinnung durch Elektrolyse. (D. P. 32864 vom 19. August 1884, Zusatz zu D. P. 29900; vergl. diese Berichte XVIII, R. 167.) Bei dem unter No. 29900 pa-

tentirten Verfahren einer Zinkgewinnung durch Elektrolyse kann das aus metallischem Zinkoxyd bestehende Rohmaterial statt mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat auch mit Aetznatron oder Aetzkali in Lösung gebracht und die dadurch erhaltene Lösung von Zinkoxydnatron bezw. Zinkoxydkali unter Verwendung von Eisenanoden elektrolysirt werden.

Philipp Reitz in Bockenheim. Säurefeste Bronze. (D. P. 33104 vom 20. März 1885.) 15 Theile Kupfer, 2.34 Theile Zinn, 1.82 Theile Blei und 1 Theil Antimon werden in üblicher Weise zusammengeschmolzen. Die entstandene Legirung wird dann wie gewöhnliche Bronze verarbeitet.

Moritz Ulrich in Genf. Verfahren zur Darstellung von *m*-Methoxy-*p*-nitrobenzaldehyd und von Ferulasäure behufs Gewinnung von Vanillin. (D. P. 32914 vom 27. November 1884.)

I. Darstellung von *m*-Methoxy-*p*-nitrobenzaldehyd.

m-Methoxyzimmtsäuremethyläther wird in die fünffache Menge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.46 bei 0° C. eingetragen. Beim Verdünnen mit Eiswasser scheidet sich der *m*-Methoxy-*p*-nitrozimmtsäuremethyläther aus, welcher beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in weissen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 143° erhalten wird. In die durch Verseifung desselben mit heisser Kalilauge erhaltene, mit Wasser verdünnte Lösung des Kaliumsalzes der *m*-Methoxy-*p*-nitrozimmtsäure wird eine kalte, einprocentige Kaliumpermanganatlösung nach und nach eingetragen, bis im Filtrat keine Zimmtsäure mehr nachweisbar ist. Der entstandene Aldehyd ist theils mit dem Manganniederschlag in weissen Nadeln ausgefallen, theils ist er in der Lösung vorhanden. Die Mischung wird auf dem Wasserbade auf 75° C. erwärmt und dem Filtrat der Aldehyd, soweit er beim Erkalten nicht auskrystallisirt, durch Aether entzogen; derselbe schmilzt bei 62° C.

II. Darstellung von Ferulasäure.

m-Methoxyzimmtsäuremethyläther wird, wie unter I. beschrieben, nitrirt und der *m*-Methoxy-*p*-nitrozimmtsäuremethyläther verseift. Das Ammoniaksalz der *m*-Methoxy-*p*-nitrozimmtsäure wird in viel Wasser gelöst, die zur Reduction nöthige Menge Eisenvitriol eingetragen und darauf Ammoniakwasser bis zur alkalischen Reaction hinzugegossen. Nachdem ca. 20 Minuten auf dem Wasserbade digerirt worden ist, fällt aus der vom Eisenoxydniederschlag abfiltrirten Lösung durch Essigsäure nach einiger Zeit die *m*-Methoxy-*p*-amidozimmtsäure in gelben Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 158° C. liegt.

Durch Diazotirung mittelst Natriumnitrits und Erwärmen des Diazokörpers mit Wasser wird das salzsaure Salz der *m*-Methoxy-*p*-amidozimmtsäure in Ferulasäure umgewandelt.

m-Methoxy-*p*-nitrobenzaldehyd ist in bekannter Weise in Vanillin überzuführen. Ferulasäure liefert bei der Oxydation Vanillin.

Bela Broncs in Wien. Verfahren zur Herstellung eines neuen Sprengstoffes, »Bronolith« genannt. (D. P. 32891 vom 26. October 1884). Der Sprengstoff besteht im Wesentlichen aus den Doppelsalzen des Natriumpikrats mit anderen Pikraten, insbesondere des Baryums und Bleis, aus Kalisalpeter und aus hoch nitrirtem Naphtalin. Das letztere hat den Zweck, einerseits durch den hohen Gehalt an Sauerstoff eine möglichst vollkommene Oxydation des Kohlenstoffes herbeizuführen und andererseits durch den hohen Stickstoffgehalt die Verbrennung der Sprengmasse zu verlangsamen.

Robert Hannan in Glasgow. Neuerung bei der Herstellung eines aus Salpeter, chlorsaurem Kali, Kohle und Blutlaugensalz bestehenden Sprengstoffes. (D. P. 32911 vom 28. October 1884.) Der aus einem Gemenge von chlorsaurem Kali, Salpeter, gelbem oder rothem Blutlaugensalz und vegetabilischer oder animalischer Kohle bestehende Sprengstoff erhält einen ganz geringen Zusatz von Eisenoxyd oder einem anderen höheren Oxyd, wie Kupferoxyd, Manganoxyd, Vanadiumoxyd, Ceriumoxyd.

Carl Heinrich Schneider in Freiburg i./B. Verfahren zur Gewinnung von Rohsalmiakgeist in Verbindung mit der Gewinnung von Phosphatpoudrette aus Fäcalien. (D. P. 32890 vom 21. October 1884, Zusatz zu D. P. 27671). Die in den Klärbassins stattfindende natürliche Decantation wird unterstützt durch die Ausfällung der in der Fäcalflüssigkeit enthaltenen Phosphorsäure mittelst irgend eines passenden Kalksalzes, z. B. Chlorcalcium, wobei sämmtliche flüchtige Ammoniakverbindungen zerstört und in gebundene übergeführt werden. Bei älteren Fäcalien erhält man auf diese Weise eine ziemlich reine, zumal von schleimigen Stoffen befreite, helle Ammoniakflüssigkeit, die sich von dem am Boden befindlichen Phosphatniederschlag scharf abtrennt. Bei noch frischen Fäcalien ist, wenn nach dem Ausfällen der Phosphorsäure die Flüssigkeit noch zu schleimig ist, eine Reinigung mittelst eines Klärmittels, z. B. schwefelsaurer Thonerde, zweckmässig. Diese eventuelle Nachklärung kann, um den Phosphatniederschlag nicht mit Nichtdüngungsstoffen zu verdünnen, in besonderen Gefässen vorgenommen werden, in welche die nach dem Ausfällen der Phosphorsäure erhaltene Flüssigkeit zuvor abgezogen worden ist.

Die erhaltene Ammoniakflüssigkeit wird unter Zusatz von Aetzkalk auf Rohsalmiak abdestillirt.

M. Nahnsen in Schönebeck a. d. Elbe. Verfahren zur Abscheidung von Eisenoxydul aus den beim Entphosphorn des Eisens gebildeten Schlacken. (D. P. 32956 vom 30. August 1884.) Die rohen oder in reducirender Flamme desoxydirten Schlacken werden entweder mit Ammoniaksalzen geglüht oder mit deren Lösungen gekocht. Im ersteren Falle werden die entstandenen Eisenoxydul- bezw. Manganoxydul-, Magnesium- und Calciumverbindungen durch Auslaugen aus dem Glühproduct entfernt, im letzteren die Lösungen derselben von den unlöslichen Phosphaten durch Decantation, Filtration oder Auswaschen getrennt.

G. Deumelandt in Potsdam. Verfahren zur Gewinnung von den in der Thomasschlacke enthaltenen freien Basen neben einem Gemenge von Eisen- und Calciumphosphat mit Silicaten unter Wiedergewinnung des angewendeten Lösungsmittels. (D. P. 32957 vom 13. September 1884.) Die Thomasschlacken werden mit Ammoniaksalzlösungen gekocht und die von zurückbleibendem Eisen- und Calciumphosphat und -Silicat getrennten Laugen mit dem abdestillirten Ammoniak versetzt, wodurch Thonerde und Eisenoxydul gefällt werden. Durch Zuführung von Luft wird nach Entfernung des Niederschlages das Mangan in Mangansuperoxyd übergeführt, und nach Entfernung des letzteren werden Kalk und Magnesia durch Einleiten von Kohlensäure gefällt, durch welche Operation die ursprüngliche Ammoniaksalzlösung wieder hergestellt wird.

H. Precht in Neu-Stassfurt bei Stassfurt. Verfahren zur Darstellung von zweibasischem Calciumphosphat und Trennung desselben vom Eisenoxydulphosphat. (D. P. 33253 vom 29. Januar 1885.) Phosphorite, Koprolithe, Phosphorschlacke oder andere phosphorsäurehaltige Materialien werden in Salzsäure gelöst und darauf sämmtliche in Lösung vorhandene Eisenoxydsalze in Eisenoxydulsalze durch Reductionsmittel, wie Schwefelcalcium, Schwefelwasserstoff u. s. w. übergeführt. Zu der auf diese Weise präparirten Lösung wird so viel Kalkhydrat oder fein vertheiltes Calciumcarbonat zugesetzt, dass von der in der Lösung vorhandenen Phosphorsäure ca. 80 pCt. als zweibasisches Calciumphosphat gefällt werden, während noch ca. 20 pCt. in Lösung bleiben. Nachdem der Niederschlag abgepresst ist, wird zu der Lösung von neuem so viel Kalkhydrat zugesetzt, dass sämmtliche noch in Lösung befindliche Phosphorsäure in Form von Calciumphosphat und Eisenoxydulphosphat vollständig gefällt wird. Dieser Niederschlag wird von der von Phosphorsäure freien Lösung abgepresst und kann für sich als unreines Phosphat verwerthet werden, oder er wird mit einer neuen Quantität des in Salzsäure gelösten Calciumphosphats behandelt und

dadurch Eisenoxydulphosphat in zweibasisches Calciumphosphat übergeführt, während Eisenchlorür in Lösung geht.

Wilhelm Erdmann Albert Hartmann in Swansea, England. Neuerung in der elektrolytischen Darstellung von Kupfer und Schwefelsäure. (D. P. 32866 vom 13. März 1885.) Um die Polarisation zu beseitigen, wird die Kupfervitriollösung mit gasförmiger, schwefliger Säure behandelt und dann bei einer Temperatur, welche höher ist als die gewöhnliche Lufttemperatur, der Elektrolyse unter Anwendung einer unlöslichen Anode behufs Gewinnung von Kupfer und Schwefelsäure unterworfen.

John Jeremiah Crooke in Colorado und Robert Crooke in New-York, U. S. A. Neuerung bei der Verarbeitung von Kupfersteinen. (D. P. 32893 vom 11. November 1884.) Der gemahlene Kupferstein wird mit metallischem Blei bei einer Temperatur zusammengebracht, bei welcher wohl das Blei, nicht aber Kupfer schmilzt, und bei welcher die im Stein vorhandenen fremden Bestandtheile, wie Silber, Arsen und Antimon, ohne Reduction des Kupfers reducirt und vom Blei aufgenommen werden. Sodann wird das Blei abgestochen; darauf wird frisches Blei unter denselben Temperaturbedingungen unter den Stein gekrückt. Nachdem auch dieses wieder abgestochen ist, wird die verbleibende Masse unter Erhöhung der Temperatur bis zum Kupferschmelzpunkt mit Kohle behandelt, wodurch der grösste Theil des noch im Steine verbliebenen Bleis reducirt wird, welches man dann vom geschmolzenen Steine abzieht.

August Scheidel in Mailand, Italien. Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus dem sogenannten Olivil, dem Harz des Olivenbaumes. (D. P. 33229 vom 17. Januar 1885.) Olivenbaumharz, bezw. Olivil wird in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganatlösung behandelt; nach beendeter Reaction wird die Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt und das gebildete Vanillin entweder mit Wasserdampf abgetrieben oder mit Aether ausgeschüttelt. An Stelle von Olivil kann man das Permanganat auch auf die in Wasser fein zertheilte Acetylverbindung des letzteren einwirken lassen.

Carl Hermann Voigt in Pegau. Verfahren zur Herstellung eines Futtermittels aus der bei der Pappen- und Cellulosefabrikation gewonnenen alkalischen Flüssigkeit. (D. P. 33235 vom 24. März 1885.) Die alkalische, mit organischen Stoffen durchsetzte Digestionsflüssigkeit wird mit Schwefelsäure bis zur Neutralisation versetzt, wobei sich unter Bildung von Natriumsulfat die organischen Stoffe als höchst fein zertheilter Niederschlag ausscheiden, welch letzterer, durch Pressen von der Sulfatlösung getrennt, hierauf

noch mit Wasser ausgewaschen wird, um dann nochmals gepresst und in Kuchenform gebracht zu werden.

A. Leonhardt in Oedekoven bei Bonn. Verfahren zum Reinigen von Papiermaterialien, namentlich von Zellstoff. (D. P. 33283 vom 30. Mai 1884.) Die auf chemischem Wege gewonnenen Papiermaterialien (namentlich Zellstoff) enthalten, selbst in gewaschenem Zustande, ausser den in Wasser löslichen Substanzen:

1) suspendirte Zellstofffasern und
2) als Verunreinigungen nicht aufgeschlossene Pflanzentheilchen, wie Asttheile u. s. w. und, wenn doppeltschwefligsaurer Kalk oder ähnliche Stoffe als Aufschlussmittel verwendet werden, feste, kleine Theilchen von Gyps, schwefligsaurem Kalk oder von anderen schwerlöslichen und unlöslichen Körpern.

Um eine Reinigung solcher und auch anderer Papiermaterialien von den beinahe gleiches specifisches Gewicht mit den Zellstofffasern besitzenden Verunreinigungen zu bewirken, werden die mit sehr grossen Wassermengen (bei Verarbeitung von Sulfitzellstoff mit ungefähr dem 1500fachen und mehr des Gewichtes desselben) versetzten und zerfaserten Massen vorerst mit sehr geringer Geschwindigkeit in horizontaler Richtung durch lange, verhältnissmässig breite und tiefe Canäle geleitet und passiren sodann ein nur wenig bewegtes, stets unterhalb des Flüssigkeitsniveaus liegendes Schlitzsieb. Das Entfernen der grossen Wassermengen (allein oder in Verbindung mit sehr feinen, nicht faserigen Verunreinigungen) wird darauf durch ein continuirlich wirkendes cylindrisches Sieb bewirkt, welches, ausserhalb der Flüssigkeit in schräger Lage angeordnet, sich selbst entleert und gleichzeitig die gereinigten und entwässerten Massen fortbewegt.

Bernhard von Schenk in Heidelberg. Verfahren zur Herstellung einer Reibmasse für sogenannte schwedische Zündhölzchen. (D. P. 33234 vom 22. März 1855.) Ein Gemisch von Aluminiumoxyd, Silicatschlacke und Kobaltoxydul wird bei ca. 1200° C. mit oder ohne Zusatz von gemahlener Steinkohle gebrannt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung gelber Azofarbstoffe aus Benzidin und dessen Homologen. (D. P. 32958 vom 20. November 1884.) Die gelben Farbstoffe werden durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl aus Benzidin, Tetrazoditolyl aus technischem *o*- und *p*-Nitrotoluol oder von Tetrazodixylyl aus technischem Nitroxylol (durch alkalische Reduction und Umlagerung der Hydrazoverbindungen mit Säuren bereitet) auf die Monosulfosäuren des Anilins, Toluidins und Xylidins dargestellt. Aehnliche gelbe Farbstoffe werden aus den technischen Sulfosäuren des Diazobenzols, Diazotoluols und Diazo-

xylols durch deren Einwirkung auf die Salze des Benzidins, des Diamidoditolyls aus *o*- und *p*-Nitrotoluol oder des Diamidodixylyls aus technischem Nitroxylol erhalten.

Eduard William Parnell und James Simpson in Liverpool. Verfahren zur Verwerthung der Rückstände des Leblanc-Processes unter Gewinnung von Schwefelwasserstoff. (D. P. 33255 vom 25. Februar 1885.) Die Rückstände werden mit einer Lösung des Chlorammoniums des Ammoniaksodaprocesses erhitzt oder aber kalt damit behandelt, worauf die resultirende Schwefelammoniumlösung erhitzt wird. — Die auf die eine oder die andere Weise erhaltenen Schwefelammoniumdämpfe werden an Stelle von Ammoniak in den Ammoniaksodaprocess eingeführt; es resultirt neben Natriumbicarbonat, Chlorammonium, welches zur Zersetzung neuer Mengen von Sodarückständen dient, nur Schwefelwasserstoff, welcher auf Schwefel oder Schwefelsäure verarbeitet wird.

Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel in Lindenau-Leipzig. Verfahren zur Zerlegung der Armstrong'schen β-Naphtolmonosulfosäure in zwei isomere Naphtolmonosulfosäuren. (D. P. 32964 vom 19. April 1884.) Wenn man nach der Vorschrift von Armstrong (diese Berichte XV, 201) β-Naphtol sulfurirt, so erhält man ein Gemisch von Monosulfosäuren, welche durch Behandeln der Lösung ihrer basischen oder sauren Natron- oder Kalksalze mit Kochsalz sich in zwei Componenten trennen lassen. Es scheidet sich das Salz einer Naphtolsulfosäure ab, welche mit Diazokohlenwasserstoffen gelbere, mit Diazosulfosäuren röthere Farben liefert, als die Schäffer'sche β-Naphtolsulfosäure; in Lösung bleibt ein Salz, welches ähnliche Farben liefert wie die Schäffer'sche Säure, jedoch durchweg etwas gelbere. Die Farbstoffe aus der Bayer'schen Säure sind durchweg gelber als die aus den beiden Armstrong'schen Säuren.

Société Anonyme »Le Ferro-Nickel« in Paris. Metalllegirungen, genannt »Ferro-Neusilber« und Verfahren zu deren Herstellung. (D. P. 33099 vom 20. Januar 1885.) Die mit der Bezeichnung »Ferro-Neusilber« belegten Compositionen, welche entweder aus einer dreitheiligen Legirung (Eisen, Nickel und Kupfer) oder aus einer viertheiligen Legirung (Eisen, Nickel, Kupfer und Zink) zusammengesetzt sind, werden dadurch hergestellt, dass Manganoxyd oder metallisches Mangan nebst Ferrocyankalium und einem ganz geringen Procentsatz Aluminium mit einer bestimmten Mischung der betreffenden Metalle der Legirung zusammengeschmolzen werden. Die genannten Zuthaten werden entweder direct in die geschmolzene Mischung der Metalle eingebracht oder indirect zugeführt, indem man

mittelst gleicher Zuthaten vorher schmiedbar gemachtes Nickel oder Ferro-Nickel mit den anderen Metallen verschmilzt.

Ernst Dörr in Glauchau. Schwefelasphalteisen-Legirung. (D. P. 33101 vom 5. März 1885.) Diese Legirung wird dadurch hergestellt, dass zu einem Schwefeleisen, welches aus 100 Gewichtstheilen Eisen und 80 Gewichtstheilen Schwefel besteht, 7 Gewichtstheile Asphalt und 180 Gewichtstheile Schwefel hinzugefügt werden und dann die Masse durch wiederholtes Schmelzen homogen gemacht wird.

Louis Jules Oliver Monchel in Paris. Verfahren zur Ueberführung des Kupfers und seiner Legirungen in ein sehr ductiles, bezw. sehr hartes Metall durch Zusatz von Chrom. (D. P. 33102 vom 6. März 1885.) Um den Härtegrad des Kupfers nach Belieben zu ändern, werden reines Chrom oder Verbindungen desselben mit reinem Kupfer oder Legirungen des letzteren zusammengeschmolzen. Auch können Verbindungen von Chrom oder Kupfer in Gegenwart von Kohle oder einem anderen Reductionsmittel einer reducirenden Flamme ausgesetzt werden, um die betreffende Chromkupferlegirung zu erhalten.

Henry Josef Shawcross und William Philipp Thompson in Liverpool, England. Herstellung und Behandlung von lichtempfindlichem Papier zum Copiren von Zeichnungen u. dergl. (D. P. 33452 vom 19. März 1885.) Das mit einer wässerigen Lösung von Gelatine, Glucose oder einem anderen Kohlenhydrat, schwefelsaurem Eisenoxyd, Chlornatrium oder Chlorkalium, Weinsäure und Eisenchlorid auf der einen Seite bestrichene und im Dunkeln getrocknete Papier wird mit pulverisirter Gallus- oder Gerbsäure eingerieben und nach erfolgter Belichtung im Wasser gebadet und abgewaschen.

Ludwig Virneisel in Miltenburg a. M., Ferdinand Virneisel, Konrad Trobach und Alfred Cords in Berlin. Verfahren zur Gewinnung der in dem Kartoffelfruchtsaft enthaltenen Trockensubstanzen als Futter- und Dungstoffe. (D. P. 33189 vom 9. August 1884.) Den Kartoffelfruchtsaft der Stärkefabriken versetzt man nach Abscheidung der Eiweissstoffe durch Erhitzen mit einem Aluminiumsalze, z. B. dem Sulfat oder Chlorid, mit Kalkmilch und scheidet dadurch den grössten Theil der Amidstickstoffkörper, der Phosphorsäure und der organischen Säuren als unlösliche Calciumaluminatverbindungen ab. Für Düngungszwecke neutralisirt man diesen Niederschlag mit Magnesiumsulfat, worauf man ihn ohne Verlust an Ammoniak trocknen kann.

Friedrich Richard Naumann in Dresden. Verfahren zur Herstellung von Umdruckpapier. (D. P. 33423 vom

24. Mai 1885.) Dieses Papier hat die Eigenschaft, sich feucht zu erhalten.

Zur Präparirung des Papiers löst man 250 g reine Stärke in einer kleinen Quantität kalten Wassers bis zur Breiconsistenz und setzt derselben 1.5 L siedendes Wasser unter beständigem Umrühren langsam zu. Diesem Stärkewasser wird eine Mischung von 10 g säurefreiem Chromgelb und 4 g Gummiarabicum, zusammen in Wasser gelöst, unter langsamem Umrühren und dem Ganzen noch 0.5 L gut gereinigtes Glycerin beigegeben und die Masse zur Vermeidung einer Krustenbildung bis zum vollständigen Erkalten in Bewegung erhalten.

Darauf wird die Masse, um sie von etwa noch ungelösten oder anderen festen Theilen zu reinigen, durch feine Beuteltücher gepresst und ist dann zur Auftragung auf das Papier fertig.

Berichtigungen:

Jahrg. XVIII, No. 15, Ref., S. 535, Z. 19—20 v. u. lies: »Chlorameisensäurecyanid« statt »Chlorameisensäurenitril«.

» » » » » » 545, » 17 v. u. ergänze hinter Methyluracils) »getreten«.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S. Stallschreiberstr. 45/46.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Revision einiger calorimetrischer Messungen von A. Bartoli und E. Stracciati (*Atti d. Acc. d. Lincei Rndct.* 1885, S. 541—546 und S. 573—575). Nach genauer Beschreibung der angewandten Methoden und Apparate werden die Messungen, welche sich auf die specifische Wärme des Kupfers, Zinns, Silbers und Blei's (bezogen auf Wasser) und des Platins (bezogen auf Quecksilber) beziehen, in einer Tabelle zusammengestellt. In Bezug auf diese Tabelle selbst, ebenso was gewisse Unregelmässigkeiten in den gefundenen Zahlen und ihre Erklärung anbetrifft, muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Dennstedt.

Ueber die elektrische Leitungsfähigkeit der Kohlenstoffverbindungen; im Besonderen über die Leitungsfähigkeit der Amide, der Nitroderivate u. s. w. von A. Bartoli (*Atti d. Acc. d. Lincei Rndct.* 1885, S. 546—550). Es leiten oder zeigen deutliche Zeichen von eigener Leitungsfähigkeit die Amide und Anilide und ihre im Säureradical substituirten Chlor und Bromderivate; ebenso alle Aniline im flüssigen Zustand. Gutleitend im flüssigen Zustand sind Pyridin und seine Derivate, $C_nH_{2n-5}N$, d. h. also Picolin, Lutidin, Collidin u. s. w. Es leiten ferner alle Nitroverbindungen und der Eintritt der Nitrogruppe verleiht oder vermehrt die Leitungsfähigkeit. Die Leitungsfähigkeit wächst mit Erhöhung der Temperatur.

Dennstedt.

Die elektrische Leitungsfähigkeit von Gemengen organischer Verbindungen von A. Bartoli (*Atti d. Acc. d. Lincei Rndct.* 1885, S. 550—555). Während die Leitungsfähigkeit der Kohlenstoffverbindungen regelmässig mit der Temperatur abnimmt, um bei grösserem oder geringerem Abstand vom Erstarrungspunkt vollkommen zu verschwinden, zeigen geringe Gemische oder Lösungen während des Er-

starrens und darüber hinaus die merkwürdige Erscheinung, dass ihre Leitungsfähigkeit plötzlich wächst und grösser wird, als sie im flüssigen Zustand war. Was die genaueren Bestimmungen und die wahrscheinliche Erklärung für dies Verhalten anbelangt, so muss auf die Originalabhandung verwiesen werden. Dennstedt.

Ueber die Leitungsfähigkeit einiger organischen Verbindungen im festen Zustande von A. Bartoli (*Atti d. Acc. d. Lincei Rndct.* 1885, S. 569—572). Während viele organische Verbindungen im Augenblick des Erstarrens eine starke Verminderung des elektrischen Leitungsvermögens zeigen, welches sie wenige Grade tiefer vollkommen verlieren, bewahren es dagegen andere Verbindungen während einer langen Strecke und verlieren es erst weit unter ihren Erstarrungspunkt abgekühlt. Ueber die Einzelheiten siehe die Originalabhandlung. Dennstedt.

Ueber die Abhängigkeit der elektrischen Leitungsfähigkeit des Diäthylamins von der Temperatur von A. Bartoli (*Atti d. Acc. d. Lincei Rndct.* 1885, S. 572—573). Das Diäthylamin besitzt eine sehr beträchtliche Leitungsfähigkeit, welche mit Abnahme der Temperatur regelmässig abnimmt. Die Bestimmungen sind ausgeführt zwischen -10^0 und $+57^0$. Dennstedt.

Ueber die Leitungsfähigkeit der Harze von A. Bartoli (*Atti d. Acc. d. Lincei Rndct.* 1885, S. 586—590). Es wird eine ganze Reihe verschiedener Harze, wie Ambra, Guajacharz, Asphalt, Benzoëharz, Colophonium, Perubalsam u. a., auf ihre Leitungsfähigkeit untersucht. Alle diese Harze isoliren im festen Zustande in genügender Entfernung vom Schmelz- oder Erstarrungspunkt fast vollkommen. Die erweichten oder geschmolzenen Harze leiten alle; die Leitungsfähigkeit wächst fast regelmässig mit der Temperatur. Die Harze, welche Säuren oder sauerstoffreiche Substanzen enthalten, leiten besser als diejenigen, welche aus Kohlenwasserstoffgemischen und sauerstoffarmen Verbindungen bestehen. Dennstedt.

Dichtigkeit eines festen Körpers, in welchen alle einfachen Körper eintreten, und Vergleich mit der mittleren Dichtigkeit der Erde von A. Bartoli (*Atti d. Acc. d. Lincei Rndct.* 1885, S. 596—599). Treten alle Elemente in festem Zustande in einen festen Körper ein, entweder ohne sich unter einander zu verbinden, oder behalten sie doch bei theilweiser Verbindung ihre ursprüngliche Dichte bei, so kann man die mittlere Dichtigkeit dieses Körpers berechnen, wenn man die Massen der Componenten und ihre Dichten kennt. Man kann in Betreff der eintretenden Massen folgende Annahmen machen:

1. Die Massen der eintretenden einfachen Körper sind gleich. Die Dichte berechnet sich zu 2.698 g.

2. Die Massen der eintretenden einfachen Körper sind derartige, dass ihre Volumina in festem Zustande im Verhältniss zu jenen Massen gleich sind. Die Dichte berechnet sich zu 7.027.

3. Die Massen der eintretenden einfachen Körper stehen zu einander im Verhältniss ihrer Atomgewichte. Die Dichte berechnet sich zu 5.776.

Verfasser macht darauf aufmerksam, dass der letzte Werth in naher Uebereinstimmung steht mit der mittleren Dichtigkeit der Erde, bestimmt, nach den Versuchen von Forbes, mit der Waage von Cavendish, nämlich 5.67. Dennstedt.

Ueber die specifische und Schmelzungswärme nicht metallischer Substanzen von A. Battelli und M. Martinetti (*Atti d. Acc. d. Lincei Rndct.* 1885, S. 621—627). In Tabellen sind die gefundenen und berechneten Werthe der specifischen Wärme und Schmelzungswärme von Gemischen verschiedener organischer Körper (z. B. von Naphtalin und Paraffin, Diphenylamin und Nitronaphtalin, Naphtalin und Naphtylamin u. a. m.) zusammengestellt. Aus den Resultaten wird die Schlussfolgerung gezogen, dass im Allgemeinen in den binären Gemengen die specifische Wärme im festen und im flüssigen Zustande die mittlere der Componenten ist, wie es auch bei den Legirungen der Fall ist. Die durch den Versuch gefundenen Schmelzungswärmen bleiben hinter den berechneten zurück; geht man von derjenigen des einen Componenten aus, so sinken sie zunächst, erreichen ein Minimum und erheben sich wieder, bis sie sich derjenigen der zweiten Substanz nähern. Dennstedt.

Ueber die thermischen Erscheinungen, welche die Bildung von Mischungen nicht metallischer Körper begleiten von A. Battelli (*Atti d. Acc. d. Lincei Rndct.* 1885, S. 646—651). Es werden untersucht Naphtalin und Paraffin, Nitronaphtalin und Diphenylamin, Diphenylamin und Paraffin, Naphtalin und Naphtylamin, Monobromcampher und Stearin. Ferner wird der benutzte Apparat beschrieben und die gefundenen Resultate in Tabellen zusammengestellt. Aus ihnen folgt: Bei der Bildung der untersuchten Mischungen wird stets Wärmeabsorption beobachtet. Vergleicht man die Werthe dieser Wärmeabsorption mit der Schmelzungswärme derselben Gemische (siehe voriges Referat), so sieht man, dass die ersten einen den zweiten entgegengesetzten Gang haben. Das heisst, geht man von einem Gemisch aus, in welchem eine der Componenten in grossem Ueberschuss vorhanden ist, so wächst die Absorptionswärme in der Art, wie die Menge der erst fehlenden Substanz zunimmt, erreicht ein Maximum und nimmt dann wieder ab. In dem Moment, wo die Schmelzungswärme ihr Minimum erreicht, hat die Bildungswärme ihr Maximum. Dennstedt.

Ueber die Einwirkung einiger Kalium- und Natriumsalze auf die Salze des Tetramethylammoniums von A. Müller (*Bull. soc. chim.* 191—194). Aequivalente Mengen eines Alkali- und Tetramethylammoniumsalzes werden in wässeriger Lösung zusammengebracht und nach Verlauf einiger Zeit in ein gemessenes Volum absoluten Alkohols gegossen. Durch Analyse des Niederschlages wurde die Grösse der erfolgten Doppelzersetzung bestimmt. Die untersuchten Basen lassen sich nach ihrer abnehmenden Stärke reihen wie folgt: KHO, $NaHO$, $N(CH_3)_4HO$. — Dass auch das Dissociationsbestreben der Alkalisalze nicht absolut null sei, lässt sich zeigen wenn concentrirte, gegen Phenolphtaleïn neutrale Lösungen derselben mit einer 100—200fachen Menge neutralen Wassers verdünnt und auch etwa 90° erwärmt werden. Kaliumsulfat zeigt dann eine schwach merkbare Natriumsulfat und die Chloride von Kalium und Natrium deutliche Rosafärbung. Schertel.

Die Polymerisation der metallischen Oxyde von Louis Henry (*Philos. Mag.* (5) **20**, 81—117). Die Chloride und Oxyde vieler Elemente, besonders der positiveren und mit Metallglanz begabten, zeigen die bemerkenswerthe Verschiedenheit, dass die ersteren meist ohne Zersetzung flüchtig, die letzteren dagegen schwer schmelzbar, oft bei den höchsten erreichbaren Temperaturen unschmelzbar sind. Und doch ist Chlor ein weit leichter condensirbares Gas als Sauerstoff, welcher auch in der That seinen Verbindungen mit negativeren Elementen oder Metalloïden die Eigenschaft grösserer Flüchtigkeit ertheilt, als den entsprechenden Chloriden zukommt (CO_2, Sdp. —78, CCl_4, Sdp. +76; ferner SO_2 und $SOCl_2$, SO_3 und SO_2Cl_2, PCl_5 und $POCl_3$, WCl_6 und $WOCl_4$ u. s. w.; auch C_2H_4O, Aldehyd und Aethylenoxyd gegenüber $C_2H_4Cl_2$, Aethylidenchlorid und Aethylenchlorid u. s. w.). Es wird daraus geschlossen, dass die Chloride mit den entsprechenden Oxyden in Bezug auf Molekulargrösse in den meisten Fällen nicht verglichen werden können, indem die letzteren Polymere, $\cdots_n(RO_x)\cdots$, der durch die Formel $\cdots RO_x\cdots$ dargestellten Oxyde seien. Zur Unterstützung dieser Ansicht dient die ausgezeichnete Neigung der metallischen Oxyde, sich untereinander zu verbinden — $MgO.Al_2O_3$, $FeO.Fe_2O_3$, $SnO.SnO_2$ — von welcher auch die organische Chemie Beispiele bietet; das plötzliche Aufglühen der bei niedriger Temperatur entwässerten metallischen Oxyde, wenn sie höheren Hitzgraden ausgesetzt werden, wobei ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften Veränderung erfahren, die Dampfdichte der arsenigen Säure, welche dem Moleküle $(As_2O_3)_2$ entspricht, die Vorgänge bei allmählicher Entwässerung der Oxydhydrate, bei welcher eine Reihe complexer, intermediärer Hydrate entsteht, die Bildung einer Reihe basischer Salze durch Zersetzung der neutralen in verdünnten

wässerigen Lösungen. — Auch aus den specifischen Gewichten ergeben sich Gründe dafür, die Moleküle der metallischen Oxyde als condensirte zu betrachten. Während die Glycole ein höheres specifisches Gewicht haben, als ihre Anhydride, die Oxyde der Radicale C_nH_{2n}, nimmt bei den Hydraten der metallischen Oxyde das specifische Gewicht zu in dem Maasse, als das Wasser ausgetrieben wird. Da nun das specifische Gewicht fester Körper auch eine Function des Molekulargewichtes ist und als polymer erkannte Körper mit zunehmender Polymerisation specifisch schwerer werden (z. B. Amylen 0.663, Diamylen 0.777, Triamylen 0.8139), so darf man auch den metallischen Oxyden ein höheres Molekulargewicht zuerkennen, als den Hydraten, aus welchen sie entstehen. Zu gleichem Schlusse berechtigt der Umstand, dass die Oxyde der Radicale C_nH_{2n} specifisch leichter sind als die Chloride derselben, während zwischen den metallischen Oxyden und Chloriden das umgekehrte Verhältniss stattfindet. — Die Wärmemenge, welche bei der directen Bildung eines Oxydes, RO_x, entbunden wird, besteht sonach aus der durch Vereinigung der Elemente und der durch Polymerisation frei werdenden Wärme, so dass die directe Bildung eines Oxydes mit der des entsprechenden Chlorides nicht vergleichbar ist. Schertel.

Ueber die Lichtempfindlichkeit des Selens und die Entwicklung einer ähnlichen Eigenschaft im Schwefel von Shelford Bidwell (*Phil. Mag.* (5) **20**, 178—190). Das von E. Fritts construirte Element besteht aus einer Metallplatte, auf welche ein dünner Ueberzug von Selen aufgeschmolzen und während des langsamen Krystallisirens mit Hilfe einer anderen Platte, mit welcher das Selen keine Verbindung eingeht, aufgepresst worden ist. Nachdem die letztere Platte entfernt und das Selen erkaltet ist, wird es mit einem durchscheinenden Leiter der Elektricität, z. B. mit Goldblatt, bedeckt. Da sich das Selen leicht mit Metallen verbindet und die Leitungsfähigkeit des Selens und seine Erregbarkeit durch Belichtung zunimmt, wenn es in Berührung mit metallischen Elektroden längere Zeit erhitzt worden ist, so lag der Gedanke nahe, dass es diese Eigenschaften überhaupt beigemengten Seleniden verdanke. Diese Ansicht wird gestützt durch die Beobachtung, dass der Widerstand des Selens zum grossen Theil abhängig ist von der Natur des Metalles, aus welchem die Elektroden gefertigt sind, sowie durch Versuche von W. E. Adams und R. E. Day, welche die Leitungsfähigkeit des Selens für elektrolytisch erklären, weil der Widerstand derselben um so geringer wird, je grösser die elektromotorische Kraft der Batterie ist, und weil dem Durchgange eines Batteriestromes, sobald die Batterie geöffnet wird, stets ein Polarisationsstrom in entgegengesetzter Richtung folgt. Unter Elektrolyse wird in diesem Falle auch von Adams und Day nur

eine Aenderung der molekularen Structur verstanden. Die Analysen einer grossen Menge Selenproben des Handels haben aber stets einen Gehalt an Eisen, Blei und Arsenik aufgedeckt, und nach Versuchen des Verfassers bietet Selen, welches während des Erhitzens und der langsamen Abkühlung mit Kupferelektroden in Verbindung war, einen dreitausendmal geringeren Widerstand, als ein ohne Berührung mit Elektroden abgekühlter. — Um das Verhalten des dem Selen so nahe stehenden Schwefels zu untersuchen, wurden zwei Stücke millimeterdicken Silberdrahtes um einen Glimmerstreifen gewunden, mit der Vorsicht, dass sich dieselben nicht berührten. Nun wurden Schwefelblumen mit Cementsilber im Porcellantiegel etwa zwei Stunden unter öfterem Umrühren erhitzt, dann absitzen gelassen und der flüssige Schwefel, welcher von feinem, suspendirtem Schwefelsilber schwarz war, in dünner Schicht über eine Seite des Glimmerstreifens ausgebreitet. Wurde dieses Element mit einer Batterie und einem Galvanometer verbunden, so gewährte es dem Strome Durchgang, aber mit grossem Widerstande. Die Galvanometernadel verdoppelte augenblicklich ihren Ausschlag bei Belichtung mit brennendem Magnesium und kehrte ebenso rasch in die frühere Stellung, wenn das Licht verlöscht wurde. An einem bewölkten Tage wurde das Element, verbunden mit der Batterie und dem Spiegelgalvanometer, in 16 Fuss Entfernung von einem kleinen Fenster hinter einem Troge mit Alaunlösung aufgestellt; die übrigen Fenster des Raumes blieben verdunkelt. Wurde auch der Laden des kleinen Fensters geschlossen, so lief die Nadel augenblicklich 90 Scalentheile in der Richtung des grösseren Widerstandes, und wenn der Laden geöffnet wurde, erfolgte ein gleicher Ausschlag in entgegengesetzter Richtung. Dieses, sowie in ähnlicher Weise mit Schwefel hergestellte Elemente gaben einen Polarisationsstrom, wenn die Verbindung mit der Batterie gelöst wurde. Beim Durchgange des Stromes durch ein Element der beschriebenen Art wird der an der Anode abgeschiedene Schwefel mit dem Silber der Anode sich verbinden. Da Eisen sich weniger leicht mit Schwefel vereinigt als Silber, so war zu erwarten, dass bei Verwendung von Eisen zur Anode der Widerstand des Elementes grösser werde. In der That ergab sich bei solcher Anordnung, dass der Ausschlag des Galvanometers 115 Scalentheile betrug, wenn der Strom vom Silber zum Eisen, und nur 4 Scalentheile, wenn er vom Eisen zum Silber ging. Um nun zu entscheiden, ob die Belichtung die Vereinigung von Silber und Schwefel befördere und somit den Widerstand des Elementes verringere, wurde ein auf Glas geklebtes Silberblatt mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff überpinselt und, um die Temperatur gleichförmig zu halten, in einem Troge mit Wasser der Sonne ausgesetzt; durch ein übergelegtes Brett war die Hälfte der Platte be-

schattet. Nach einer Viertelstunde hatte die bestrahlte Fläche eine dunkelbraune Farbe angenommen, während die beschattete blass gelb war. Die beiden Farben waren durch eine scharfe Linie getrennt.

Schertel.

Ueber das Chlormonoxyd von K. Garzarolli-Thurnlackh und G. Schacherl (*Ann.* **230**, 273—286). Verfasser haben Darstellung und Eigenschaften des aus trockenem Quecksilberoxyd und Chlor entstehenden Chlormonoxyds studirt. Das Quecksilberoxyd war bei 250° getrocknet; in dem mit Eis und Chlorcalcium gekühlten Condensationsapparate wurden 15—20 ccm flüssiges Chloroxyd in 3 Stunden erhalten; es ist dunkelbraun, sein Dampf gelblichbraun, in dünnen Schichten wenig intensiv gefärbt; die Angabe, dass das Gas durch Sonnenlicht in sehr kurzer Zeit zerlegt werde, fanden Verfasser nicht bestätigt. Die Flüssigkeit vergast sich unter gewöhnlichem Druck ohne Explosion, wenn man organische Substanzen ausschliesst, färbt Wasser goldgelb, greift die Respirationsorgane heftig an und verwandelt blasiges Chlorcalcium in Calciumchlorid und -hypochlorit. Der Dampf der Substanz zerfällt durch den Funken genau in 2 Vol. Chlor und 1 Vol. Sauerstoff (Analyse). Die Dichte des Gases wurde zu 43.69 resp. 43.42 (ber. 43.35), der Siedepunkt zu + 5.0—5.1° unter 0.7379 m Druck gefunden (Pelouze giebt den Siedepunkt zu 19—20° an).

Gabriel.

Ueber ein Siliciumplatin von C. G. Memminger (*Americ. Chem. Journ.* **7**, 172—175). Als gepulverter Topas in einem Platintiegel, der in einen Graphittiegel mit Magnesiafüllung eingebettet war, im Windofen erhitzt wurde, fand sich der Tiegel zu zinnweissen Knöpfen von unregelmässig blättriger Structur geschmolzen. Dieselben reissen bald unter dem Hammer, schmelzen in kleinen Stückchen vor dem Löthrohre, besitzen etwa die Härte 5 und das specifische Gewicht 18.97. Sie enthalten auf 96.49 pCt. Pt 0.78 pCt. Fe, 0.21 pCt. Mg und 1.61 pCt. Si.

Schertel.

Ueber zwei neue Fluoroxypertitanate von A. Piccini (*Atti d. Acc. d. Lincei Rndct.* 1885, S. 682—686). In einer früheren Abhandlung (*diese Berichte* XVI, 3060) hat der Verfasser kleine, feine Nädelchen beschrieben, die sich in sehr geringer Menge neben den Octaëdern der Verbindung $TiO_2Fe_2 . 3NH_4Fe$ ausscheiden. Es ist dem Verfasser gelungen, grössere Mengen dieser Substanz in folgender Weise darzustellen.

Man lässt einen Ueberschuss von Baryumsuperoxydhydrat auf eine (ca. 5 pCt. TiO_2 enthaltende) Titansäurelösung einwirken, man filtrirt, fügt verdünntes Ammoniak hinzu, bis der sich bildende Niederschlag sich kaum mehr auflöst, giesst tropfenweise in eine concentrirte Lösung von Fluorammonium und agitirt. Nach einigen Minuten behandelt

man mit Ammoniak, bis man einen dauernden Niederschlag erhält, agitirt und filtrirt nach einigen Stunden. Wird das Filtrat im Vacuum concentrirt, so erhält man jene feinen gelben Nädelchen, die, eben aus der Flüssigkeit herausgenommen, glänzend und durchsichtig sind, beim Trocknen aber undurchsichtig werden; sie enthalten Wasser. Nach der Analyse hat die Verbindung die Zusammensetzung $2TiO_2Fl_2 . 3NH_4Fl$. Sie zeigt in vielfacher Beziehung Aehnlichkeit mit dem von Marignac (*Ann. de Chim. et de Phys.* (4) VIII, 41) beschriebenen Fluor-fluoroxyammoniumniobat, eine Aehnlichkeit, die auch in der Zusammensetzung hervortritt, wenn man ihre Formeln folgendermaassen zusammenstellt:

$$TiO_2 . Fl_2 . TiO_2Fl_2 . 3NH_4Fl,$$
$$NbFl_5 . NbOFl_3 . 3NH_4Fl.$$

Behandelt man eine Lösung des octaëdrischen Fluoroxytitanammoniums mit einem löslichen Baryumsalz, so erhält man einen flockigen, in Säuren leicht löslichen, gelben Niederschlag, der gewaschen und getrocknet an der Luft unverändert bleibt. Er hat die Zusammensetzung $TiO_2Fl_2 . BaFl_2$. Der Verfasser glaubt annehmen zu können, dass aus der Lösung dieses Salzes mit Schwefelsäure die entsprechende Säure $TiO_2Fl_2 . 2HFl$ in Freiheit gesetzt werde. Er glaubt ferner durch diese Reaction nicht nur einen Weg zur Darstellung neuer Fluoroxysalze, sondern auch ein Mittel zur Aufklärung der Constitution der Fluorverbindungen des Titans gefunden zu haben. Donnstedt.

Beiträge zur Chemie der Ceritmetalle von B. Brauner (*Chem. Soc.* 1885, 879—897). Um zur Atomgewichtsbestimmung genügend reines Ceriumsalz zu erhalten, wurden die rohen aus Cerit erhaltenen Oxyde in Nitrate verwandelt, die überschüssige Säure durch Abdampfen verjagt, die syrupartige Salzmasse in wenig Wasser gelöst und in einen grossen Ueberschuss kochenden Wassers gegossen, um das Cer als basisches Nitrat zu erhalten. Dasselbe wurde mit kaltem, etwas Salpetersäure haltenden Wasser gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde der Niederschlag nicht wie früher üblich in Sulfat, sondern in Nitrat umgewandelt. Die überschüssige Salpetersäure kann leicht durch Abdampfen entfernt werden und wenn das nun krystallische Ceroxydnitrat in kochendes Wasser eingegossen wird, so bleibt viel weniger Cer in Lösung als bei Anwendung von Schwefelsäure. Die Menge des Cers wird durch die Fällung als basisches Nitrat weniger rasch vermindert und es ist deshalb möglich, weit mehr Fällungen zur Reinigung vorzunehmen; Verfasser hat dieselbe 11mal wiederholt. Als Grundlage für die Atomgewichtsbestimmung wählte der Verfasser die Zersetzung, welche das wasserfreie Ceroxydulsulfat durch Hitze erfährt, $Ce_2(SO_4)_3 = 2CeO_2 + 2SO_3 + SO_2$. Um das Sulfat von anhän-

gender Schwefelsäure frei zu erhalten, wurde das basische Nitrat in verdünnter Schwefelsäure und schwefliger Säure gelöst, in einer Platinschale eingedampft und zur Austreibung des grösseren Theiles von Schwefelsäure vorsichtig erhitzt, dann in einer kleinen Menge eiskalten Wassers gelöst, die Schwermetalle (Platin u. s. w.) mit Schwefelwasserstoff gefällt und nach Austreibung des letzteren das Salz $Ce_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ durch Zugabe des dreifachen Volumens absoluten Alkohols als feinkörniges Pulver ausgefällt. Wird es nochmals in Wasser gelöst und mit Alkohol niedergeschlagen, so ist es vollkommen neutral, aber mit einer organischen Substanz verunreinigt, von welcher man es befreit, indem man nochmals in kaltem Wasser löst, das Becherglas in kochendes Wasser taucht, auf 100° erhitzt und mit dem Glasstabe umrührt; man erhält ein feines Krystallpulver von $Ce_2(SO_4)_3 + 6H_2O$. Verfasser giebt an, dass er die Sulfate mit 5, 9 und 12 Mol. Wasser niemals, wenigstens nicht aus neutralen Lösungen, erhalten konnte. — Um das Salz wasserfrei zu erhalten, wird es auf die Temperatur des kochenden Schwefels erhitzt, bei welcher es noch keine Spur von Schwefelsäure verliert. Die Zersetzung des wasserfreien Sulfates wurde in doppeltem Platintiegel über einem Bunsenbrenner, und wenn keine Dämpfe von Schwefelsäure mehr bemerklich waren, durch Erhitzen mit einer Gebläselampe bis nahe zur Weissgluth bewerkstelligt. Das erhaltene Oxyd Ce_2O_4 war weiss. Aus 23 Versuchen mit Ceroxydulsulfat von verschiedenen Darstellungen wurde das Atomgewicht des Cers = 140.2210 (Maximum 140.433, Minimum 140.033) gefunden für O = 16; für H = 1 berechnet sich 139.8707. Diese Werthe stimmen sehr nahe mit den von Robinson (*diese Berichte* XVII, Ref. 565) ermittelten: 140.2593 bezw. 139.9035. Schertel.

Ueber einen elektrischen Schmelzofen und die Reduction der Oxyde des Bors, Siliciums, Aluminiums und anderer Metalle mittelst Kohle von Eugen H. Cowles, Alfred H. Cowles und Charles F. Mabery (*Americ. Journ. of Science* (3) XXX, 308). Die Verfasser benutzen die hohen Temperaturen, welche durch elektrische Ströme erzielt werden können, zu technischen Zwecken. Der aus feuerfesten Steinen hergestellte Ofen wird mit Holzkohlenpulver gefüllt, darauf aus der Mitte ein Trog ausgeschnitten und mit einem Gemenge von grober Gaskohle mit dem zu reducirenden Oxyde gefüllt. Der Strom, durch Kohlenelektroden zugeleitet, folgt dem besser leitenden Kerne von Gaskohle und Metalloxyd, so dass die feingepulverte Holzkohle die Ofenwände schützt. Die verschiedenen Aluminium- und Siliciumbroncen werden aus einem reichen Producte hergestellt, welches durch Zusatz von Kupfer zu der oxydischen Beschickung erhalten wird. Bor scheint ähnlich auf Kupfer zu wirken,

wie Kohle auf Eisen. Ein geringer Zusatz steigert die Festigkeit desselben auf 50000—60000 Pfund per Quadratzoll, ohne die elektrische Leitungsfähigkeit zu vermindern. Eine Legierung von Eisen mit 40 pCt. Aluminium wurde erhalten. Schertel.

Organische Chemie.

Die optischen Eigenschaften der Aepfelsäure und Weinsäure von Louis Bell (*Americ. Chem. Journ.* 7, 120—128). Die Erscheinung, dass die Lösungen von Aepfelsäure und Weinsäure durch Aenderung der Temperatur und Concentration eine Aenderung des Rotationsvermögens und selbst eine Umkehrung der Rotation erfahren, lässt sich, wie der Verfasser zu begründen sucht, nur mit der Annahme der Bildung und Zersetzung polymerer in entgegengesetzter Richtung drehender Modificationen in Einklang bringen. Einer Bildung von Hydraten kann die Ursache dieser Veränderungen deshalb nicht zugerechnet werden, weil Lösungen der beiden Säuren beim Verdünnen eine, wenn auch geringe, Temperaturerniedrigung aufweisen. Verfasser nimmt an, dass z. B. in einer Lösung der linksdrehenden Aepfelsäure durch vermehrte Concentration oder Temperaturerniedrigung eine polymere rechtsdrehende Modification entstehe. Die nächste Wirkung ist eine verminderte Linksdrehung und schliesslich eine Umkehr der Drehungsrichtung. Verdünnung oder Temperaturerhöhung bringen durch Spalten der Polymeren die entgegengesetzten Erscheinungen hervor. Schertel.

Ueber die Einwirkung von Alkyljodiden auf Amidosäuren von Arthur Michael und John F. Wing (*Americ. Chem. Journ.* 7, 195). Griese hat durch Einwirkung von Jodmethyl auf Metamidobenzoesäure in alkoholischer Lösung Trimethylbenzbetain erhalten (*diese Berichte* VI, 585). Nach derselben Methode erhält man aus Paramidobenzoesäure und Jodmethyl ein isomeres Betain, welches aus Alkohol in farblosen, bei 255° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Daneben wurde auch die von Michler (*diese Berichte* IX, 401) beschriebene Dimethylamidobenzoesäure erhalten. Jodäthyl unter gleichen Umständen auf Paramidobenzoesäure einwirkend liefert Diäthylamidobenzoesäure, beschrieben von Michler und Gradmann (*diese Berichte* IX, 1912), und den Aethyläther derselben, $C_6H_5N(C_2H_5)_2CO_2 . C_2H_5$, ein schweres, bei 315° siedendes Oel, welches in einer Mischung von

Eis und Salz erstarrt und mit Säuren in Wasser lösliche Salze liefert. Ein Betain wird nicht gebildet. Jodallyl erzeugt mit Paramidobenzoesäure nur die Diallylparamidobenzoesäure, welche in kurzen gelblichen Prismen erscheint, die bei 127° schmelzen, in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in heissem Alkohol sind. Schertel.

Ueber gleichzeitige Oxydation und Reduction bei Gegenwart von Blausäure von Arthur Michael und George M. Palmer (*Americ. Chem. Journ.* 7, 189—194). 10 g Benzil wurden durch Erwärmen in 100 cc absolutem Alkohol gelöst, mit 7.5 g Cyankalium versetzt und hierauf 10 g concentrirter Salzsäure unter häufigem Umschwenken zufliessen gelassen. Unter dem Einflusse nascirender Blausäure setzt sich das Benzil unter Aufnahme der Elemente des Alkohols um zu Benzaldehyd und Benzoesäureäthyläther $C_6H_5CO.COC_6H_5 + C_2H_6O + HCN = C_6H_5.CHO + C_6H_5COOC_2H_5 + HCN$. Dasselbe erfolgt, wenn die Lösung des Benzils in Alkohol mit wenigen Tropfen Blausäure versetzt in geschlossenen Röhren auf 200° erhitzt wird. Erhitzt man die Lösung von Benzoïn in absolutem Alkohol nach Zusatz von wenig Blausäure auf 200°, so erhält man Benzaldehyd, vermuthlich nach folgender Reaction: $C_6H_5CHO.HCOC_6H_5 + C_2H_6O = C_6H_5CH{<}^{OC_2H_5}_{OH} + C_6H_5CHO$ und $C_6H_5CH{<}^{OC_2H_5}_{OH} = C_6H_5CHO + C_2H_6O$. Daneben entsteht auch eine beträchtliche Menge Benzoesäureäthyläther, welcher, wie ein besonderer Versuch zeigte, unter den erwähnten Versuchsbedingungen aus Bittermandelöl gebildet wird. Ob auch gleichzeitig Benzylalkohol auftrete, ist nicht bestimmt worden. — Chinon in alkoholischer Lösung giebt mit nascirender Blausäure Hydrochinon, aus Phenanthrenchinon entsteht eine Verbindung, die von der von Japp und Müller (*diese Berichte* XVI, 2418) erhaltenen verschieden ist; die übrigen Producte der beiden letzteren Versuche sind nicht untersucht worden. Schertel.

Synthese einiger neuer Verbindungen, welche vom Mellogen abstammen von A. Bartoli und G. Papasogli (*Atti d. Acc. d. Lincei Rndct.* 1885, S. 590—596). Es werden zunächst genaue Angaben über die Darstellung des Mellogens gegeben (*diese Berichte* XVII, Ref. 572). Die Formel desselben getrocknet bei gewöhnlicher Temperatur ist $2(C_{11}H_2O_4) + 3H_2O$, getrocknet bei 100° $2(C_{11}H_2O_4 + H_2O)$ und getrocknet bei 140° $C_{11}H_2O_4$. Die Umwandlung des Mellogens durch Oxydation in Mellithsäure und seine Derivate kann durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt werden

$$2C_{11}H_2O_4 + 4H_2O + 8O = \underset{\text{Mellithsäure}}{C_{12}H_6O_{12}} + C_{10}H_6O_8$$

$$2C_{11}H_2O_4 + 9H_2O + 3O = \underset{\text{Hydromellithsäure.}}{C_{12}H_{12}O_{12}} + C_{10}H_{10}O_8$$

Die Oxydation kann ausgeführt werden durch elektrolytischen Sauerstoff, durch den Sauerstoff der Luft, durch andere Oxydationsmittel wie verdünnte Salpetersäure, die Hypochlorite u. s. w. Es existiren verschiedene intermediäre Oxydationsproducte zwischen dem Mellogen und der Mellithsäure. Es ist den Verfassern gelungen einige derselben zu isoliren, bei weiterer Oxydation geben sie Benzocarbonsäuren. Eine dieser Verbindungen mit α bezeichnet, ist eine Säure; bei 150° getrocknet, hat sie die Zusammensetzung $C_{11}H_6O_7$, lange Zeit auf 210° erhitzt, verwandelt sie sich in das Anhydrid $C_{22}H_{10}O_{13}$.

Dennstedt.

Ueber einige Derivate des Tetrabromhydrocamphens von W. De la Royère (*Bull. Acad. Royale de Belgique* [3], 9, 565 bis 575). Wird die durch Einwirkung von Chlorbromphosphor auf Campher vom Verfasser dargestellte Verbindung $C_{10}H_{14}Br_4$ (*Bull. Acad. Royale* [3], 4, 215) mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so verwandelt sich nach mehreren Tagen das Tetrabromür vollständig in einen weissen flockigen Körper, welcher in kochendem Alkohol gelöst und daraus in schönen Krystallen erhalten wird und nach der Formel $C_{10}H_{16}Br_2$ zusammengesetzt ist. Das Bibromhydrocamphen ist ein farbloser, in hexagonalen Tafeln krystallisirender Körper von schwachem Terpentingeruch; er schmilzt bei 55.5° und löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure. Mit Brom im theoretischen Verhältnisse zusammengebracht, regenerirt er das Tetrabromid. — Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird von dem Tetrabromid im Molekül Bromwasserstoffsäure abgespalten; es entsteht Tribromcamphen $C_{10}H_{13}Br_3$, eine in seidenglänzenden, langen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche zwischen 72—73° schmilzt. Mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak in geschlossenen Röhren auf 150° erhitzt liefert Tetrabromhydrocamphen, das bei 52° schmelzende Bibromcamphen $C_{10}H_{12}Br_2$ eine farblose, schwach nach Terpentin riechende, bei 260° unzersetzt siedende Substanz. Wird das in Essigäther gelöste Tetrabromid mit feuchtem Silberoxyd in Röhren eingeschmolzen und auf 100° erwärmt, so erhält man wieder das beschriebene Tribromcamphen.

Schertel.

Ueber die Oxydation von Benzolderivaten mit Kaliumferricyanid von W. A. Noyes (*Americ. Chem. Journ.* 7, 145—149). Bei Fortsetzung der früheren Untersuchung (*diese Berichte* XVI, 52 und 2296) wurde gefunden, dass *o*-Bromtoluol durch Kaliumferricyanid nur sehr schwer zu *o*-Brombenzoësäure oxydirt werde. — Paratoluolsulfamid wurde zu *p*-Benzosulfaminsäure, deren Barytsalz aus der abgekühlten Lösung in kugelförmigen Krystallaggregaten mit 5 Molekülen Wasser, aus warmen Lösungen in perlmutterglänzenden, kleinen Schüppchen mit 2 Molekülen Wasser sich ausscheidet. Das erstere

Salz giebt einen grossen Teil seines Krystallwassers beim Stehen über Schwefelsäure rasch ab. Schertel.

Oxydation von *m*-Nitrotoluol von W. A. Noyes und W. E. Moses (*Americ. Chem. Journ.* 7, 149—152). *m*-Nitrotoluol wird beim Kochen mit alkalischer Ferricyanidlösung im Gegensatz zu den beiden anderen Nitrotoluolen nur äusserst schwierig in *m*-Nitrobenzoësäure übergeführt. Schertel.

Ueber die gechlorten Aethylbenzole von Istrati (*Ann. Chim. Phys.* [6], VI, 367—395). Allgemeine Methoden der Darstellung gechlorter Benzole. Als Ausgangspunkte für die Synthese der gechlorten Aethylbenzole wurden die Substitutionsproducte des Benzols gewählt. Bei der Rectification des Gemisches von Verbindungen, welches durch Einleiten von Chlor in das mit Jod versetzte Benzol erhalten wurde, liess sich eine beständige Entwicklung von Salzsäure beobachten, welche zwischen 185—200° eintrat und auf die Gegenwart von Benzolhexachlorid oder anderer Additionsproducte gechlorter Benzole hindeutet. Um das bei dem erwarteten Verfahren in nur geringer Menge auftretende Trichlorbenzol zu erhalten, bediente man sich der Zersetzung des Benzolhexachlorides mit alkoholischer Kalilauge. Man erhielt dabei ein öliges und ein festes Product. Das letztere bestand aus Perchlorbenzol, das ölige Gemisch wurde durch fractionirte Destillation in $C_6H_3Cl_3$ (Sdp. 205—210°), $C_6H_2Cl_4$ (Siedepunkt 242—243°) und C_6HCl_5 zerlegt. Durch das bei 21—22° schmelzende Nitroderivat wurde ersichtlich, dass den Chloratomen des dargestellten Tetrachlorbenzols die Stellungen 1, 3, 4, 5 zukommen. Mono- und Dichlorbenzol fanden sich unter den mit alkoholischer Kalilauge erhaltenen Zersetzungsproducten nicht. Hieraus und aus dem Auftreten der höheren Substitutionsproducte als Trichlorbenzol muss geschlossen werden, dass durch Einleiten von Chlor in Benzol im Sonnenlichte die Verbindungen $C_6H_6 . Cl_6$, $C_6H_5Cl . Cl_6$, $C_6H_4Cl_2 . Cl_6$, $C_6H_3Cl_3 . Cl_6$ entstanden waren, dass also auch der Wasserstoff im Benzolkern durch Chlor substituirt wird, nachdem das höchste Additionsproduct entstanden ist. Schertel.

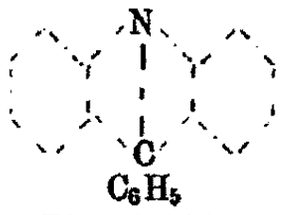
Ueber die gechlorten Aethylbenzole von Istrati (*Ann. Chim. Phys.* [6], VI, 395—432). Monochloräthylbenzole. Die Synthese der gechlorten Aethylbenzole geschah nach dem Verfahren von Balsohn (*diese Berichte* XII, 2093) durch Einleiten von getrocknetem Aethylengas in die auf dem Wasserbade erwärmte Mischung von Monochlorbenzol und Chloraluminium. Das Aethylen wird von der erwärmten Flüssigkeit vollkommen absorbirt und es gelingt sämmtliche Wasserstoffatome des Monochlorbenzols durch Aethyl zu ersetzen, wie ja auch sämmtliche Substitutionsproducte vom Aethylchlorbenzol bis

zum Pentaäthylmonochlorbenzol in dem Reactionsproduct vertreten waren. Dieselben wurden durch fractionirte Destillation getrennt, eine Scheidung der isomeren Verbindungen aber nicht unternommen. Monochlorätbylbenzol bildet den zwischen 179—182° übergehenden Antheil, die zwischen 180—181° siedende Portion, hauptsächlich aus der Metaverbindung bestehend, ist eine ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch und dem specifischen Gewicht 1.068. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wurden Para- und Metachlorbenzoësäure durch Kaliumpermanganat Orthochlorbenzoësäure erhalten. Durch Kochen mit Schwefelsäure wurden die Sulfonsäuren dargestellt und durch fractionirte Krystallisation vier Barytsalze erhalten, welche jedoch durch geringe Unterschiede in dem an sich geringen Krystallwassergehalt nur sehr unsicher charakterisirt erscheinen. — Diäthylmonochlorbenzol. Die zwischen 214—225° übergehenden Antheile bilden eine sehr bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und dem specifischen Gewicht 1.036. Durch Oxydation mit Chromsäure wurden daraus zwei Monochlorphtalsäuren erhalten. Säure (α) ist leicht löslich in kochendem, unlöslich in kaltem Wasser, schmilzt bei 129—130° und geht durch Sublimation leicht in das bei 114° schmelzende Anhydrid über. Säure (β) ist in kochendem Wasser unlöslich, erweicht jedoch und schwärzt sich in demselben; sie ist auch schwer löslich in heissem Alkohol. Bei 123° schmilzt sie, und sublimirt bereits bei 100° ohne ein Anhydrid zu bilden. — Methyl-Aethylchlorphenylketon $C_6H_3Cl.\begin{matrix}CO\cdots CH_3\\CH_2\cdots CH_3\end{matrix}$ entsteht bei der Oxydation der Diäthylchlorbenzole neben den beiden Säuren und scheidet sich aus heissem Alkohol theils als gelblich weisser, fester Körper, theils als braune Flüssigkeit ab; destillirt unzersetzt zwischen 265—270°. Einmal geschmolzen, blieb der Körper auch bei —7° noch in flüssigem Zustande. Durch Schmelzen mit Kali wurde er in eine Aethylchlorbenzoësäure $C_6H_3Cl.\begin{matrix}CO.OH\\C_2H_5\end{matrix}$ verwandelt, deren Schmelzpunkt bei 115° liegt. Triäthylchlorbenzol $C_6H_2Cl(C_2H_5)_3$ bildet die zwischen 235—260° übergehenden Antheile des Destillates. Leicht bewegliche Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.028. — Tetraäthylchlorbenzol $C_6HCl(C_2H_5)_4$ zwischen 265—290° und Pentaäthylchlorbenzol $C_6Cl(C_2H_5)_5$ zwischen 290—295° siedend, sind schwierig rein zu erhalten. Beide sind leicht bewegliche Flüssigkeiten vom specifischen Gewicht 1.022 bezw. 1.065. Ausser den beschriebenen Homologen enthält das Product der Einwirkung des Aethylens auf Monochlorbenzol noch eine rötliche, bei etwa 350° siedende, bei —7° noch nicht erstarrende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.179°, welcher der Analyse nach die atomistische Formel C_9H_9Cl zukommt, über deren Molekulargrösse jedoch die bei der Temperatur des kochenden

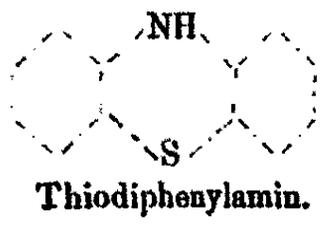
Schwefels ausgeführte Dampfdichtebestimmung (gef. 8.85) keinen Aufschluss gab.

Schertel.

Studium in der Methylenblaugruppe von August Bernthsen (*Ann.* 230, 73—211). Kurze Mittheilungen, welche sich auf die nunmehr ausführlich publicirte Untersuchung beziehen, sind bereits in *diesen Berichten* (XVI, 1025, 2896; XVII, 611, 2854, 2857, 2860) erschienen. Nachzutragen ist folgendes: Abschnitt I behandelt die Muttersubstanz der ganzen Gruppe, das Thiodiphenylamin, $C_{12}H_9NS$, und seine Derivate; ersteres siedet bei 368—372°, bildet ziemlich leicht in heissem Alkohol und Eisessig, mässig in Aether, leicht in Benzol, schwer in Ligroïn lösliche Blättchen, wird aus Schwefel und Diphenylamin bereitet, wobei u. A. etwas Phenylmercaptan auftritt (Verhalten besonders Farbreactionen der Substanz s. Orig.) und entsteht auch aus Diphenylamin und Körpern, die beim Erhitzen den erforderlichen Schwefel liefern, z. B. Chlorschwefel etc. Methyldiphenylamin und Schwefel geben nicht das erwartete, schon beschriebene Methylthiodiphenylamin, sondern u. A. Diphenylamin; aus Acetdiphenylamin und Schwefel entsteht u. A. Thiodiphenylamin, nicht die acetylirte Verbindung. Die Orthostellung von NH:S im Thiodiphenylamin folgt, abgesehen von anderen Gründen (s. Orig.), aus seiner Ueberführung in Phenylacridin durch Erhitzen mit Benzoësäure und Chlorzink:



C_6H_5
Phenylacridin.



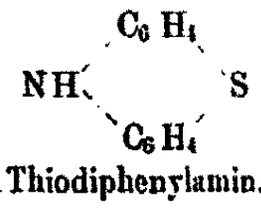
Thiodiphenylamin.

Im Abschnitt II wird Amidothiodiphenylamin (l. c.) und der zugehörige Farbstoff Imidothiodiphenylimid, in Abschnitt III Lauth'sches Violett, dessen Base Verfasser Thionin nennt, besprochen: mit der richtiggestellten Formel derselben nehmen die schon von Koch (*diese Berichte* XII, 2069) beschriebenen (Thionin-) Salze ($C_{12}H_9N_3S$ = X gesetzt) folgende Formeln an: $XHCl + 2H_2O$; $X_2H_2SO_4 + H_2O$; $XHNO_3 + 2H_2O$; $X_2C_2H_2O_4 + 2H_2O$; $2XHCl, ZnCl_2 + H_2O$; $2XHCl, HgCl_2$. Dass Lauth'sches Weiss (Leukothionin) als $C_{12}H_9N_3S + H_2$ anzusehen ist, wurde durch Bestimmung der Menge Zinnchlorür, welche zur Reduction von Violett, $C_{12}H_9N_3S$, zu Weiss nöthig ist, besonders erwiesen. Das freie Thionin krystallisirt aus Alkohol in grünglänzenden, oft gezackten Tafeln und entsteht, abgesehen von den bekannten Wegen, auch aus Acetdiphenylamin und Schwefel, ferner bei Reduction von Dinitro-

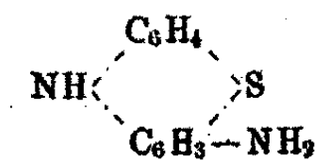
acetyldiphenylaminsulfoxyd mit Zinnchlorür und Oxydation mit Eisenchlorid. Abschnitt IV handelt von dem mit Thionin isomeren Farbstoff Isothionin (l. c.), Abschnitt V vom Methylenblau. Salzsaures Methylenblau, $C_{16}H_{18}N_3SCl$, enthält vacuumtrocken 3 aq, von denen 2 bei 100°, $2^1/_2$ bei 130° und 3 bei 150° entweichen (vgl. Koch, *diese Berichte* XII, 592). Methylenweiss, $C_{16}H_{19}N_3S$, wird fortan Leukomethylenblau genannt; die Menge des zur Reduction des Methylenblaus nöthigen Wasserstoffs (H_2 pro 1 Molekül) wurde durch Titration mit Zinnchlorür bestimmt. Pentamethylleukothioninchlormethylat, $C_{19}H_{27}N_3SCl_2$, (Nädelchen) wird aus Chlorsilber und der entsprechenden Jodverbindung bereitet; letztere (aus Leukomethylenblau und Jodmethyl) giebt mit Silberoxyd die Ammoniumbase, $C_{19}H_{27}N_3S(OH)_2$, welche beim Schmelzen im Wesentlichen wohl Pentamethylleukothionin, $CH_3N:[C_6H_3 . N(CH_3)_2]_2S$, liefert; dieses wird durch Eisenchlorid in Farbstoff verwandelt, aber nicht in Methylenblau; das an Stelle des Imidwasserstoffs befindliche Methyl wird also nicht abgespalten, der Vorgang der Farbbildung ist mithin ein andrer als beim Methylenblau. Eine nennenswerthe Ueberführung des Thionins durch Jodmethyl in Methylenblau (Tetramethylverbindung) misslang, anscheinend, weil entweder nur 3 Methyle (in das Thionin) oder gleich 5 Methyle (in das Leukothionin) eintreten. Ueber die Verwendung des Blaus zur Bakterioskopie und Messung der Reductionsfähigkeit im Organismus vgl. Original S. 164. Methylenroth wird aus den Mutterlaugen des Blaus mit Carbolsäure extrahirt, aus letzterer durch Alkoholäther abgeschieden und bildet kleine, grünglitzernde, leicht in Wasser, nicht in Aether lösliche Prismen; sein Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}N_4S_4$, $2HCl$ (vgl. auch Koch l. c.), giebt eine feurig purpurne Lösung, welche durch sehr wenig Alkali entfärbt wird und alsdann durch Säurezusatz die Färbung nicht wieder annimmt. — Kocht man Methylenblau mit dünner Kalilauge kürzere Zeit (Abschn. VI), so entsteht Dimethylamin und ein Gemisch, in welchem Methylenazur, Methylenviolett und Leukomethylenblau nachgewiesen wurden. Das Azur und Violett bilden sich auch, wenn man aus Methylenblaujod(chlor)hydrat durch Silberoxyd die Base in Freiheit setzt und die Lösung kocht; ihre Trennung gründet sich darauf, dass Leukomethylenazur in Alkali unlöslich, Leukoviolett hingegen (als Phenol) alkalilöslich ist. Das Azur (sein Jodhydrat, $C_{16}H_{18}N_3SJO_2$, bildet grünglitzernde Nadeln) ist ein Oxydationsproduct, und zwar voraussichtlich das Sulfon des Methylenblaus, dem Blau noch sehr ähnlich, aber etwas violetter und durch Alkali aus der Lösung sofort abscheidbar. Methylenviolett (Dimethylthionolin) krystallisirt aus Alkohol in langen, prächtigen Nadeln und entsteht nach der Gleichung $C_{16}H_{18}N_3S(OH) = C_{14}H_{12}N_2SO + NH(CH_3)_2$; seine Leukoverbindung (gleich-

zeitig Phenol und Base) bildet Blättchen und oxydirt sich schnell zum (alkaliunlöslichen) Violett; das salzsaure Violett $C_{14}H_{12}N_2SO.HCl$ tritt in langen, dünnen, schwarzen, grünlichglänzenden Nadeln auf. In Abschn. VII wird ausführlich Oxythiodiphenylimid (l. c.), in Abschn. VIII Thionol (Dioxythiodiphenylimid), $C_{12}H_7NSO_2$, besprochen. Letzteres entsteht, wenn man Thiodiphenylamin (50 g) mit Schwefelsäure (1 kg + 200 g Wasser) auf 150—160° erhitzt ($C_{12}H_9NS + 3H_2SO_4 = 3SO_2 + 4H_2O + C_{12}H_7NSO_2$); es löst sich nicht in kaltem, sehr wenig in heissem Wasser, Benzol und Chloroform, leichter in Eisessig, Salz- und Schwefelsäure mit rother Farbe, bildet grüne Nadeln oder eichenblattähnliche Formen, giebt mit Alkali, Ammoniak, Natriumacetat violette, braunroth fluorescirende Lösungen, liefert mit Baryumcarbonat gekocht grünglänzende Blättchen der Verbindung $C_{12}H_7NSO_2.BaO$ (die analoge Silberverbindung ist braun, amorph) und ist zu Leukothionol, $C_{12}H_9NSO_2$, reducirbar (Formel durch Titration mit hydroschwefligsaurem Natrium ermittelt), welches sich in Alkohol gelbbräunlich, in Aether farblos bis schwachgelb löst; Triacetylleukothionol, derbe Kryställchen, schmilzt bei 155—156°. Thionol entsteht auch durch Alkali oder concentrirte Schwefelsäure aus Thionin, ferner neben Thionolin durch längere Einwirkung von Alkali auf Methylenblau. Thionolin, $C_{12}H_8N_2SO$ (Abschn. IX) lässt sich ferner bereiten (neben Thionol) durch Kochen von freiem Thionin mit Wasser ($C_{12}H_9N_3S + H_2O = C_{12}H_8N_2SO + NH_3$), sowie aus salzsaurem *p*-Amidophenol, Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid ($2C_6H_7NO + H_2S + O_3 = 4H_2O + C_{12}H_8N_2SO$). Es bildet schwer in Alkohol lösliche Blättchen und Nadeln mit grünem Flächenschimmer; seine Leukoverbindung $C_{12}H_{10}N_2SO$ ist Base und Phenol und geht in alkalischer Lösung in Thionolin, das nur basisch ist, zurück; letzteres ist schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol mit Purpurfarbe löslich, nicht in Aether, sehr wenig in Chloroform und Benzol, bildet krystallisirte Salze und liefert mit Säure gekocht Thionol ($C_{12}H_8N_2SO + H_2O = C_{12}H_7NO_2 + NH_3$). Im Abschn. X werden schliesslich die Farbänderungsgesetzmässigkeiten, Absorptionsspectra (s. Tafeln im Original) der Farbstoffe besprochen und die Derivate des Thiodiphenylamins mit den entsprechenden des Triphenylmethans und Diphenylamins zu einer Tabelle vereinigt.

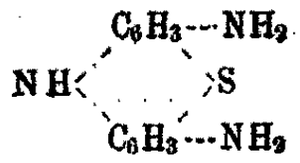
Wir stellen im Folgenden die Constitutionsformeln der wichtigsten Thiodiphenylaminderivate zusammen:



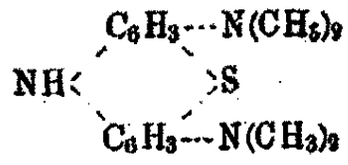
Thiodiphenylamin.



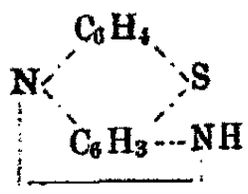
p-Amidothiodiphenylamin



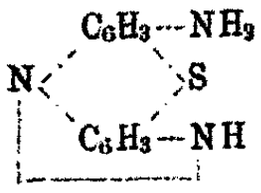
Leukothionin und Isom.



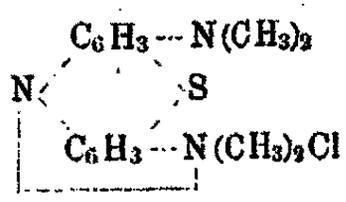
Leukomethylenblau



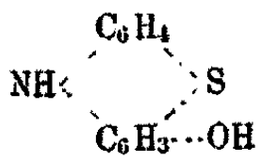
Imidothiodiphenylamin



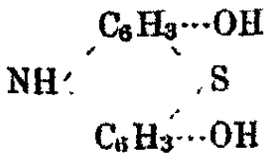
Thionin und Isothionin



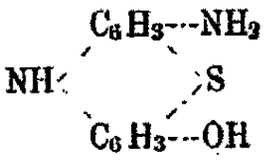
Salzsaures Methylenblau.



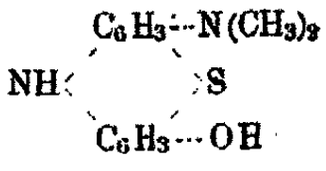
Oxythiodiphenylamin



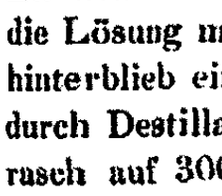
Leukothionol



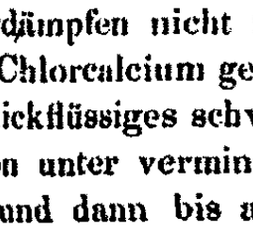
Leukothionolin



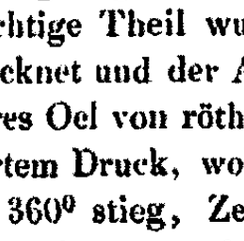
Leukomethylenviolett.



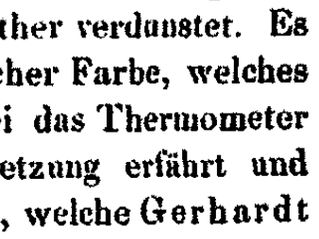
Oxythiodiphenylimid



Thionol



Thionolin



Methylenviolett.

Gabriel.

Ueber die Zersetzung von Cinchonin durch Natriumäthylat von Arthur Michael (*Americ. chem. Journ.* **7**, 183–189). Werden 6 g Cinchonin mit einer Lösung von 5 g Natriumhydroxyd in 60 ccm absolutem Alkohol in geschlossener Röhre einige Stunden auf 130° erhitzt, so erfolgt Zersetzung. Der Inhalt der Röhren wird, nachdem der Alkohol durch Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt ist, in eine grosse Menge Wasser gegeben, die Mischung wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt, mit welchem nur geringe Antheile übergehen. Der mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige Theil wurde in Aether gelöst, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether verdunstet. Es hinterblieb ein dickflüssiges schweres Oel von röthlicher Farbe, welches durch Destillation unter vermindertem Druck, wobei das Thermometer rasch auf 300° und dann bis auf 360° stieg, Zersetzung erfährt und in zahlreiche niedriger siedende Verbindungen zerfällt, welche Gerhardt durch Destillation des Cinchonin mit kaustischen Alkalien erhalten hat. Als das schwere Oel in überschüssiger Salzsäure gelöst und

und nach Behandlung mit Thierkohle der fractionirten Fällung mit Platinchlorid unterworfen wurde, erhielt man rothgelbe bis orangefarbene Niederschläge von gleichem Ansehen unter dem Mikroskop, — runde Tafeln — die auch bei der Analyse so nahe übereinstimmende Zahlen ergaben, dass man das nach Behandlung mit Wasserdampf verbleibende Product als homogene Verbindung betrachten darf. Die neue Basis hat einen schwachen Geruch nach Chinolin und bildet mit Säuren amorphe Salze. Sie besitzt die Formel $C_{20}H_{26}N_2$ und seine Bildung aus dem Cinchonin geschieht nach der Gleichung $C_{19}H_{22}N_2O + C_2H_5NaO = C_{18}H_{21}N_2(C_2H_5) + HCOONa$. Verf. glaubt, dass nach seinen Versuchen die von Wischnegradsky aufgestellte Ansicht über die Constitution des Cinchonin (*Diese Berichte* XII, 1480) nicht mehr wahrscheinlich sei. Schertel.

Ueber das Lupanin, ein Alkaloïd aus den Samen der blauen Lupine, Lupinus angustifolius von Max Hagen (*Ann.* **280**, 367 bis 381). Das von Eichhorn (Nobbe's Vers.-Stat. 1867, 272) aus den Samen von Lupinus luteus dargestellte sogenannte Lupinin hält Verfasser für keine reine Substanz; er hat sie daher von neuem dargestellt und zwar durch Extraction des Samens mit salzsäurehaltigem Alkohol, Verdunsten des Extractes, Ausschütteln desselben nach Zusatz von Alkali mittelst Petroläthers, dem dann das Alkoloïd mit Salzsäure entzogen wurde. Selbiges wird Lupanin genannt, kommt zu 0.19—0.22 pCt. Samen vor, bildet einen hellgelben, grün fluorescirenden Syrup, reagirt alkalisch, schmeckt bitter, riecht (besonders warm) schierlingartig, bildet mit Salzsäure Nebel, giebt mit viel Wasser eine trübe Lösung, aus welcher es sich beim Erwärmen fast völlig abscheidet; seine Formel $C_{15}H_{25}N_2O$ wurde durch die Analyse der folgenden gut krystallisirenden Salze ermittelt: $C_{15}H_{26}N_2OJ + 1^3/_4 H_2O$ ist in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich; $C_{15}H_{25}N_2O.HCl + 2H_2O$ (Schmp. 127°), ist in kaltem Wasser und Alkohol nicht schwer, in Aether nicht löslich; $C_{15}H_{25}N_2O.HSCN + {}^1/_2 H_2O$ löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, fast nicht in kaltem Alkohol, nicht in Aether; $C_{15}H_{25}N_2O.H_2PtCl_6 + 3^1/_2 H_2O$ ist hellgelb bis dunkelroth und schwer in kaltem Alkohol und Wasser, nicht in Aether löslich; $C_{15}H_{26}N_2OAuCl_4$ (?) ist leicht zersetzlich. Methyllupaninammoniumjodid, $C_{15}H_{25}N_2O.CH_3J$, ist ziemlich in kaltem Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich, krystallisirt gut, schmilzt bei 215°, und giebt mit Silberoxyd die Ammoniumbase als stark alkalischen Syrup, aus welchem die folgenden krystallisirten Salze bereitet wurden: $C_{15}H_{25}N_2O.CH_3Cl + 2H_2O$ (Schmp. 128°); $C_{15}H_{25}N_2O.CH_3HPtCl_6 + H_2O$, $C_{15}H_{25}NOCH_3.AuCl_4 + {}^1/_2 AuCl_3$. Die äthylirte Base entsteht anscheinend in analoger Weise. Gabriel.

Physiologische Chemie.

Physiotoxikologische Untersuchungen über das Chlorhydrat des Trimethylvinylammoniums und des Trimethylamins von A. Moriggia (*Atti d. Acc. d. Lincei Rendct.* 1885, S. 441—447 und S. 519—521). Das Neurin des Handels (Kahlbaum) besteht bekanntlich aus einem Gemenge der Hydrate des Trimethyloxäthylammoniums, des Trimethylvinylammoniums und wenig Trimethylamin. Es ist daher von Wichtigkeit, die Wirkung der drei Componenten gesondert zu untersuchen.

Die Resultate von Versuchen über die Wirkung des Neurins des Handels und des salzsauren Trimethyloxäthylammoniums sind vom Verfasser bereits veröffentlicht worden.

In Folgendem werden die Resultate über die Wirkung des andern Hauptcomponenten des Neurins des Handels, d. h. des Hydrats des Trimethylvinylammoniums gegeben. Als Versuchsthiere dienten Frösche. Die Vergiftungserscheinungen sind kurz zusammengefasst: Fehlen des Hornhautreflexes, Verengerung der Pupille, Verminderung der Frequenz und plötzliches Aufhören der Muskelbewegung am Boden der Mundhöhle: abnehmende Frequenz der Herzbewegung. Bei erhobenem Kopf: merkliche Beeinflussung der willkürlichen und reflectorischen Bewegungen, Aufhören des Empfindungsvermögens und zuletzt Aufhören der Erregbarkeit der motorischen Nerven und endlich der Muskeln.

Aus seinen Versuchen schliesst der Verfasser, dass die grosse Giftigkeit des Neurins des Handels hauptsächlich von dem Hydrat des Trimethylvinylammoniums abhängt, welches 15 — 17 Mal so giftig ist als dasjenige des Trimethyloxäthylammoniums. Die toxikologischen Erscheinungen sind im Grunde ähnliche für das Neurin und seine beiden Hauptcomponenten und sind dieselben, besonders bei Fröschen, nur in geringerem Maasse mit denen des Curare und ähnlicher Gifte vergleichbar. Dennstedt.

Ueber die physiologische Wirkung der Fuchsinsulfosäure und des Saffranins von P. Cazeneuve und R. Lépine (*Compt. rend.* 101, 1011 — 1012). Fuchsinsulfosäure ist völlig unschädlich, Saffranin dagegen ruft, eingegeben, Durchfälle hervor und bewirkt, eingespritzt, Vergiftung. Gabriel.

Ueber die schwankende Zusammensetzung der Gase in den der Luft ausgesetzten Blättern von Peyrou (*Compt. rend.* 101, 1023 — 1024; vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 574). Das in den der Luft ausgesetzten Blättern enthaltene Gas ist sauerstoffreicher bei

Tage als bei Nacht (Unterschied 4—5, auch 8—10 pCt.), ferner in Folge verminderter protoplasmatischer Wirkung bei älteren Blättern sauerstoffreicher als bei jungen und in beschatteten Blättern sauerstoffreicher als in belichteten. Die Blattfärbung hat keinen Einfluss. Tagsüber erreicht der Sauerstoffgehalt zwischen 8—10 h und 4—5 h 30 Minuten sein Minimum und allgemein zwischen 11 h 30 Minimum bis 2 h sein Maximum. Gabriel.

Aufnahme des atmosphärischen Stickstoffs in den Culturboden von H. Joulie (*Compt. rend.* **101**, 1008—1011). Veranlasst durch Berthelot's Publication über den nämlichen Gegenstand (*diese Berichte* XVIII, Heft 17) theilt Verfasser folgende Versuche mit. In gläsernen, seitlich mit 4 Spalten versehenen Töpfen, welche in gläsernen Krystallisirschaalen standen, wurden zunächst 500 g Glasscherben und dann 1500 g gedüngte und ungedüngte, mit destillirtem Wasser befeuchtete Erde gebracht, selbige besäet, und zu ihrer ständigen Befeuchtung destillirtes Wasser in die Schaale gegossen und auf constantem Niveau erhalten; das Ganze stand vor Regen geschützt unter einem Glasdach. Es wurde nach beendetem Wachsthum das Gewicht der abgeernteten, getrockneten Pflanzen ihr Stickstoffgehalt und derjenige des Bodens — als solcher war theils thonhaltiger, theils thonfreier benutzt worden — bestimmt, wobei sich fast ausnahmslos eine Aufnahme von Stickstoff aus der Luft constatiren liess; der Zuwachs betrug bis zu 0.865 pro 1.5 kg Boden; die Dicke der Erdschicht war 0.1 m, ihre Oberuäche 0.02 qm. Gabriel.

Ueber die Athmung der Blätter im Dunkeln. Kohlensäure wird von den Blättern zurückgehalten (II) von Dehérain und Maquenne (*Compt. rend.* **101**, 887—889). Das Verhältniss der bei der Athmung der Blätter entwickelten Kohlensäure zum absorbirten Sauerstoff ist, wie die Verfasser bereits früher zeigten (*diese Berichte* XVIII, Ref. 387), grösser als 1, nämlich gleich 1.20 bei 35°. Sie zeigen nunmehr, dass der scheinbare Werth für $CO_2:O$ mit der »Dichte der Füllung« d. h. dem Verhältniss des Volumens der Blätter zum Volumen des sie enthaltenden Gefässes schwankt, weil die Blätter wie ein directer Versuch lehrte, selbst im Dunkeln Kohlensäure absorbiren und bei der gewöhnlichen Probenahme zurückhalten; den wahren Werth für $CO_2:O$ erfährt man erst, wenn man die Probe unter Bedingungen nimmt, unter denen (z. B. durch Benutzung der Luftleere) auch die absorbirten Gase eliminirt werden. Ueber die beiden benutzten Methoden der Probenahme siehe das Orig. Vergl. auch das folg. Ref. Gabriel.

Ueber die Athmung der Blätter im Dunkeln (III) von Dehérain und Maquenne (*Compt. rend.* **101**, 1020—1023; vergl. vorang. Ref.). Der wahre sowie der scheinbare Werth von $CO_2:O$

nimmt bei gewissen Pflanzen mit sinkender Temperatur ab, ersterer wurde z. B. für die Blätter des Spindelbaums (Fusain), mit denen auch die vorangehend beschriebenen Versuche bei 35° angestellt sind, bei 0° zu 1.02—1.10 gefunden. Gabriel.

Hypnotische Eigenschaften des Phenylmethylketons oder Acetophenons von Dujardin-Beaumetz und G. Bardet (*Compt. rend.* 101, 960—961). Das genannte Keton ruft in Gaben von 0.05 bis 0.15 g (mit etwas Glycerin in Gelatinekapseln) bei Erwachsenen tiefen Schlaf hervor; Verfasser schlagen daher den Namen Hypnon vor. Gabriel.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Blüthenstaubes der gemeinen Kiefer (Pinus sylvestris) von A. v. Planta (*Landwirthsch. Vers.-Stat.* 32, 215—230). Die Analysen von Kieferpollen ergaben folgende Resultate:

Wasser	7.66 pCt.	Rohrzucker	11.24 pCt.
Stickstoff	2.65 »	Stärke	7.06 »
N × 6.25	16.56 »	Cuticula	21.97 »
Stickstofffreie Stoffe	72.48 »	Wachsartiger Körper	3.56 »
» Asche	3.30 »	Fettsäuren	10.63 »
Hypoxanthin (und Gummi)	0.05 »	Harzartige Bitterstoffe	7.93 »

Von stickstoffhaltigen Substanzen waren Globulin, Asparagin und Glutamin nicht nachweisbar, dagegen eine Spur Peptone und geringe Mengen von Hypoxanthin und Guanin. In einem ätherischen Extracte aus dem Kieferpollen liess sich Cholesterin nachweisen. Proskauer.

Vergleichende Untersuchungen an verschiedenen Pflanzensamen über die Grösse der Amidbildung bei der Keimung im Dunkeln von B. Schulze und E. Flechsig (*Landwirthsch. Vers.-Stat.* 32, 137—144). Um insbesondere festzustellen, ob die Leguminosen und Cerealien bei der Keimung im Dunkeln unter annähernd gleichen Verhältnissen ihrem Eiweissvorrath entsprechend relativ gleiche Mengen von Amidverbindungen bilden oder, wenn dies nicht der Fall ist, bei welcher dieser Pflanzengruppen bezw. Arten die Amidbildung am grössten ist, wurden entsprechende Versuche mit den Samen der gelben Lupine, einer Puffbohnenart, der Erbse und der vier Cerealien: Weizen, Gerste, Roggen und Hafer unternommen. Zum Studium der durch den Keimungsprocess hervorgerufenen Veränderungen der stickstoffhaltigen Verbindungen in den Samen bleibt kein anderer Weg, als die Vergleichung des vor und nach der Keimung durch die Analyse ermittelten Eiweissstickstoffes. Ein solcher Vergleich lehrt dann, dass die Umwandlung desselben während des Keimungsprocesses bei Leguminosen und Cerealien graduell sehr verschieden ist. Erstere bilden

im Allgemeinen nicht nur absolut, sondern auch relativ wesentlich grössere Mengen von Amiden, und unter ihnen zeichnen sich wiederum, wie auch E. Schulze beobachtete, die Lupinen in dieser Hinsicht besonders aus; diesen stehen am nächsten die Erbsen und dann folgen die Bohnensamen. Bei den Cerealien steht in dieser Beziehung der Roggen obenan, dann folgt der Hafer und Gerste, am längsten scheint der Weizensamen bei der Keimung sein Eiweiss zu conserviren.

Es ist wahrscheinlich, dass die Pflanzensamen bei der Keimung nicht ihren stickstoffhaltigen Reservestoffen proportionale Mengen von Amiden produciren, sondern dass hierbei die Individualität der Pflanzenart zur Geltung kommt. Proskauer.

Ueber die Einwirkung von Salzlösungen auf den Keimungsprocess der Samen einiger einheimischen Culturgewächse von M. Jarius (*Landwirthsch. Vers.-Stat.* **32**, 149—178). Von Nährsalzen wurden Chlorkalium, Chlornatrium, Kaliumnitrat, Natriumnitrat, Kaliumsulfat, Ammoniumsulfat, saurer phosphorsaurer Kalk und Nährlösung in Anwendung gebracht. Die angewandten Concentrationen waren im Allgemeinen 0.4, 1 und 2 pCt. dieser Salze; nur der saure phosphorsaure Kalk und die Nährlösung wurden in 0.2 pCt. Concentration benutzt. Von Samen wurden der Einwirkung der Salzlösungen ausgesetzt: Hafer, Gerste, Sommerroggen, Winterroggen, Winterweizen, Pferdezahnmais, Erbsen, Wicken, Winterraps, Winterrüben und Rothklee.

Die Quellungsversuche, welche nur mit Erbsen angestellt wurden, führten zu folgenden Schlüssen: Quellen Erbsen in Salzlösungen verschiedener Concentration, so erfahren sie in 2procentigen Lösungen sowohl an Gewicht als auch an Volumen regelmässig, unabhängig von der Länge der Einwirkung eine geringere Zunahme, als im destillirten Wasser, während dies in den verdünnteren Lösungen erst nach 48 Stunden geschieht. Dabei erhält das Volumen einen geringeren Zuwachs, als das Gewicht und zwar ist derselbe um so geringer, je concentrirter die Lösungen sind und je länger die Dauer der Einwirkung ist, so dass das Verhältniss zwischen Volumen und Gewicht bei 2 pCt. Concentration und nach 48stündiger Dauer der Einwirkung der Lösungen am weitesten, das specifische Gewicht also am höchsten ist. Das letztere ist, ebenso wie die Gewichts- und Volumenzunahmen, in der 0.2-, 0.4- und 1procentigen Lösung nach 24 Stunden bald erhöht, bald erniedrigt. Nur Natriumchlorid und -nitrat bewirken in allen Concentrationen und vom Anfang der Quellung an ein höheres specifisches Gewicht der in ihren Lösungen quellenden Erbsen. In der Nährlösung und in den verschieden concentrirten Lösungen von saurem Calciumphosphat, Natriumchlorid und -nitrat ist die Zunahme an Gewicht und Volumen zu allen Zeiten der Quellung

geringer, als im destillirten Wasser. Die meisten Unregelmässigkeiten kommen nach 24 Stunden in den 0.4- und 1procentigen Lösungen der Kalisalze vor.

Die Gewicht- und Volumenzunahmen in Salzlösungen quellender Erbsen erreichen in desto kürzerer Zeit ihren Höhepunkt, je grösser der Concentrationsgrad der Lösungen ist; bei manchen Salzen früher, bei manchen später. Dies tritt beim Ammonsulfat und in der 1- und 2procentigen Lösung früher als nach 48 Stunden ein, wo sogar eine Abnahme an Gewicht und Volumen sich bemerkbar macht.

Aus den Keimungsversuchen ergeben sich folgende Schlüsse: 0.2- und 0.4procentige Salzlösungen bringen im Allgemeinen eine günstige Wirkung auf die Keimung hervor; sie beschleunigen dieselbe, befördern sie, bewirken eine üppigere Sprossentwicklung und bedeutendere Lebenskräftigkeit der Sprosse. 1procentige, besonders aber 2procentige Lösungen hemmen den Verlauf der Keimung, schieben dieselben hinaus oder vereiteln sie ganz und gar. Es werden, wenn sich überhaupt Keime bilden, dieselben mangelhaft entwickelt. Die Sprosse entfalten sich ungleich und nicht normal; bald werden die Stamm-, bald die Wurzelorgane mehr begünstigt; oft erscheinen die Wurzeln rudimentär, während die oberirdischen Sprosse normal entwickelt sind. — Der schädigende Einfluss der Salzlösungen auf die Keimung steigert sich, der günstige aber verringert sich um so mehr, je beschränkter der Sauerstoffzutritt ist. Nährlösung und, in 0.4procentiger Lösung angewandt, Kaliumnitrat und Natriumchlorid befördern ganz besonders die Keimung der Samen der Leguminosen und Cruciferen; saurer phosphorsaurer Kalk und Ammoniumsulfat dagegen erweisen sich denselben gegenüber als höchst schädlich, selbst bei 0.2- resp. 0.4procentiger Concentration.

Die Samen der Gramineen werden durch die Lösungen sowohl bezüglich des Keimprocesses, als auch der Lebenskräftigkeit der entwickelten Keime am wenigstens geschädigt. Durch stärkere Lösungen, so durch 2procentige, wird die Keimung nicht selten begünstigt. Im Ganzen macht sich eine grosse Gleichmässigkeit in der Einwirkung verschieden concentrirter Lösungen auf die Keimung der Samen der Gramineen geltend. Natriumchlorid und Natriumnitrat fügen, in 2procentiger Concentration, den Gramineensamen am meisten Schaden zu. Sommerroggen wird durch diese Salze wie durch alle übrigen am wenigsten in der Keimung beeinträchtigt. Mais wird durch 0.4- und 1procentige Salzlösungen unter allen Gräsern am bedeutendsten begünstigt.

In der gleichen Weise wurde auch die Weiterentwicklung der Keimpflanzen unter dem Einflusse der Salzlösungen studirt und für diese Versuche der Sommerroggen gewählt. Proskauer.

Ueber stickstoffhaltige organische Verbindungen in der Ackererde von G. Loges (*Landwirthsch. Vers.-Stat.* 32, 201—202; vorläufige Mittheilung). Salzsäure nimmt aus Ackerböden organische stickstoffhaltige Verbindungen auf. Die Analyse von Salzsäureauszügen von 2 Erden (No. 1 humusreicher Sandboden, No. 2 humoser Lehmboden) ergab:

	No. 1.	No. 2.
Kohlenstoff im Ganzen . .	11.08	4.31 pCt.
Kohlenstoff gefunden in der Salzsäurelösung	2.18	0.91 »
Gesammtstickstoffgehalt . .	0.804	0.367 »
Stickstoff gelöst in Salzsäure	0.322	0.083 »

Da die Huminsäure in Mineralsäuren nur spurenweis löslich ist, lässt sich diese Thatsache zunächst wohl für die Darstellung und Reinigung der Huminsäure verwerthen. Es gelang dem Verfasser, die Phosphorwolframsäureverbindung dieser stickstoffhaltigen Substanz zu erhalten; die aus Erde 1 gewonnene ergab 14.8 pCt. Kohlenstoff, 2.20 pCt. Stickstoff, die aus Erde 2 8.03 pCt. Kohlenstoff und 1.39 pCt. Stickstoff. Unter der Annahme, dass der Glühverlust der Phosphorwolframsäureverbindung ungefähr der Menge an organischer Substanz entspricht, würden die Huminkörper folgende Zusammensetzung haben:

	Erde No. 1.	No. 2.
Kohlenstoff	45.4	37.3 pCt.
Stickstoff	6.8	6.5 »

Die Salzsäureauszüge einer ganzen Reihe von Bodenproben der verschiedensten Art gaben ohne Ausnahme den Phosphorwolframsäureniederschlag.

Proskauer.

Ueber die Giftwirkung des Hydroxylamins, verglichen mit der von anderen Substanzen von O. Löw (*Arch. f. d. ges. Phys.* 35, 516—527). Mit der bereits früher referirten Anschauung des Verfassers, wonach das Leben des Protoplasmas an Aldehydgruppen desselben gebunden ist, stimmt es überein, dass zwei Körper, welche nach Victor Meyer und Emil Fischer allgemeine Aldehydreagentien sind, Hydroxylamin und Phenylhydrazin, stark toxisch wirken. Für das Hydroxylamin wurde dies von Raimondi und Bertoni (*Gazz. chim. ital.* 12, 199), von von Nencki an Hunden und Fröschen, von V. Meyer und E. Schulze an Keimlingen von Mais und Gerste (*diese Berichte* XVII, 1554), vom Verfasser an Algen constatirt. In den Versuchen des Verfassers wirkte eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, 0.0066procentig, schädlich auf Keimlinge von Mais und Helianthus, während Chlorammonium in gleicher Concentration unschädlich schien. Spirillen gediehen gut in

einer Nährlösung, welche 0.01 pCt. Chlorammonium enthielt, während eine entsprechende Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (mit Natriumcarbonat neutralisirt) dieselben tödtete. 0.1procentiges salzsaures Chinolin liess Schimmel, aber keine Bacterien aufkommen, während in gleich concentrirten Lösungen von Chlorammonium, sowie von essigsaurem Strychnin, Morphin oder Chinin nach anfänglicher Schimmelbildung bald starke Bacterienvegetation auftrat. Für Sprosshefe ist freies Hydroxylamin ein starkes Gift, das chlorwasserstoffsaure Salz dagegen nur ein schwaches. Ammoniumcarbonat wirkt auf Hefe weit schädlicher als Natriumcarbonat. Salpetrigsaures und arsensaures Kali erwiesen sich zu 1 pCt. als unschädlich. Salzsaures Hydroxylamin, 0.05procentig, in Brunnenwasser gelöst und mit Natriumcarbonat neutralisirt, tödtete Vorticellen und Euglenen in weniger als einer Stunde, 0.2procentiges tödtete Rotatorien und Asseln nach einer Stunde, 0.01procentiges tödtete Wasserasseln nach 3 Stunden. 0.001procentiges tödtete Diatomeen in wenigen Stunden, Ostracoden dagegen nicht, ebenso wenig Egel und Wasserkäfer. Salzsaures Hydroxylamin, 0.005procentig, tödtete alle Infusorien binnen $1^1/_2$ Tagen, ebenso wirkte essigsaures Chinin in gleicher Concentration, während essigsaures Strychnin weniger schädlich war [1]). Essigsaures Morphin wirkte noch bedeutend schwächer, ebenso Cyanursäure, Coffeïn und Pyridin. Letzteres hindert in der Concentration von 0.5 pCt. weder Schimmel- noch Spaltpilzentwickelung, während das wasserstoffreichere Piperidin schon zu 0.2 pCt. antiseptisch wirkt. (Vergl. M. Kendrick und Dewar, *diese Berichte* VII, 1458, Hoffmann und Königs, *diese Berichte* XVI, 739.) Salzsaures Phenylhydrazin, 0.002procentig, tödtete Diatomeen binnen 6 Stunden, binnen 2 Tagen Käfer, Planarien, Trematoden, Ostracoden, während Crustaceen überlebten; Carbolsäure und salzsaures Anilin von gleicher Concentration zeigten sich unschädlich. In Gegenwart von 0.05 pCt. an salzsaurem Phenylhydrazin fand keine Entwickelung von Schimmel- und Spaltpilzen statt, 0.05 pCt. des salzsauren Anilinsalzes war dagegen ohne antiseptische Wirkung. Herter.

Ueber den Modus der Harnstoffausscheidung beim Menschen von Carl Genth (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 35, 581—597). Wie Verfasser aus seinen bei gleichmässiger Ernährung angestellten Beobachtungen an sich selbst sowie aus den Angaben von August Genth (*Ueber den Einfluss des Wassertrinkens auf den Stoffwechsel*) folgert, bleibt die Harnstoffausscheidung nicht von einem zum anderen Tage

[1]) Entsprechend Liebig's Beobachtungen an Hefe (*Ann. Chem. Pharm.* 153, 1).

gleich, sondern schwankt entsprechend einer Angabe von Gorup-Besanez (*Physiologische Chemie*) in mehr oder weniger regelmässigen Perioden auf und ab. Diese Perioden, welche sich über 4—8 Tage erstrecken, beginnen mit einer oft erheblichen Steigerung, welche fast ausnahmslos auf den ersten Tag fällt, dann folgt ein Abfall; häufig deutet eine geringe Steigerung am letzten Tage auf die unmittelbar folgende grössere der nächsten Periode hin. z. B. bestimmte Verfasser bei sich vom 18. bis 22. Versuchstage bei Aufnahme von 1000 ccm Wasser täglich die Harnstoffausscheidung zu 35.49, 36.36, 31.56, 30.25, 31.68 g (im Mittel 33.11 g), vom 23. bis 27. Tage unter denselben Verhältnissen zu 40.24, 33.78, 30.73, 29.28, 29.92 g (im Mittel 32.80 g). Typisch sind diese Perioden stets, wenn dem Körper eine reichliche Menge Wasser zugeführt wird; bei geringer Wasserzufuhr sind dieselben kürzer und unregelmässiger. Die übrigen Ausscheidungen des Urins (Harnsäure, Chloride) lassen eine ähnliche Periodicität nicht erkennen. Zufuhr von Wasser sowie von Eisenpräparaten ist nach Verfasser ohne Einfluss auf die Mittel der Harnstoffausscheidungsperioden. Herter.

Ueber die Ausscheidung der Oxalsäure durch den Harn von Wesley Mills (*Arch. f. pathol. Anat.* 99, 305—313). Verfasser, welcher mit Unterstützung von E. Salkowski arbeitete, erhielt nach dem Neubauer'schen Verfahren erheblich zu niedrige Werthe und giebt dem Schultzen'schen Verfahren den Vorzug. Bei Anwendung des letzteren Verfahrens auf Menschenharn braucht der mit Alkohol, Aether und Wasser ausgewaschene Niederschlag zunächst nicht mit Essigsäure behandelt zu werden; die Lösung desselben in warmer Salzsäure wird mit Ammoniak alkalisirt, dann mit Essigsäure angesäuert, der wieder ausgefallene Niederschlag nach 24 Stunden abfiltrirt, gründlich gewaschen, getrocknet, verascht und als Aetzkalk gewogen. Der so erhaltene Aetzkalk erwies sich stets bis auf minimale Spuren frei von Schwefelsäure und Phosphorsäure. Der aus Hundeharn erhaltene Niederschlag von Calciumoxalat muss dagegen mit Essigsäure behandelt und meist mehrmals gefällt werden, bis er als rein zu betrachten ist. Eine Hündin von 31 kg, welche sich in annäherndem Stickstoffgleichgewicht befand, schied auf je 100 kg Körpergewicht täglich zwischen 5 und 60 mg Oxalsäure aus [1]). Die von dem Thier ausgeschiedene Oxalsäure betrug bei reiner Fleischkost im Mittel 11.1 mg, bei Fütterung mit Fleisch und Fett 5.4, mit Fleisch und Brot 3.6 mg. Herter.

---

[1]) Hammerbacher (*diese Berichte* XVII, 177) erhielt nach Neubauer sehr viel niedrigere Zahlen, Schaffer (*Journ. f. pr. Chem.* XVIII, 282) und Auerbach (*Arch. f. pathol. Anat.* 77, 241) erhielten höhere Werthe

Kurze Methode zur Bestimmung der Chloride im normalen und pathologischen Harn der Säugethiere und Menschen, in der Milch und in serösen Flüssigkeiten von Carl Arnold (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 35, 541—557). Nicht nur für normalen Menschenharn (*diese Berichte* XIV, 1217), sondern auch für den Harn der Thiere und für pathologischen, Eiweisskörper und Traubenzucker enthaltenden Harn, sowie für alle thierischen Flüssigkeiten eignet sich Arnold's, an Přibram's Verfahren (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 9, 428) sich anlehnende Modification der Volhard-schen Methode: 10 ccm der betreffenden Flüssigkeit werden mit 20—30 Tropfen Salpetersäure (spec. Gewicht 1.185) versetzt (oder die entsprechende Menge Harnbarytmischung mit der Hälfte Salpetersäure mehr), hierauf 2 ccm Eisenammonalaunlösung und 10—15 Tropfen einer 10procentigen Kaliumpermanganatlösung zugefügt. Nachdem die entstandene dunkle Färbung verschwunden ist, was durch Erwärmen beschleunigt werden kann, wird die Titrirung mit $^1/_{10}$-Normalsilberlösung vorgenommen (vergl. *diese Berichte* XIV, 1217). Die Controlbestimmungen in der durch Verbrennen von 10 ccm der Flüssigkeit mit 2 g Salpeter und 3 g Soda, zum Theil unter Zusatz von Sand, hergestellten Asche[1]) zeigten sehr geringe Abweichungen von den durch obige directe Titrirung erhaltenen. Bei frischen Flüssigkeiten, welche keine Schwefelverbindungen enthalten, kann der Zusatz von Kaliumpermanganat unterbleiben. Bei so eiweissreichen Flüssigkeiten, wie Blutserum, empfiehlt es sich, die durch die Salpetersäure ausgefällten Eiweissstoffe nach Verdünnung auf 100 ccm abzufiltriren und die Titrirung in einem gemessenen Theile des Filtrats vorzunehmen. In Milch können die Chloride direct titrirt werden. Herter.

Ueber toxische Enteritis im Gefolge der Sublimatwundbehandlung von Eugen Fränkel (*Arch. f. pathol. Anat.* 99, 276—289).

Ueber den verschiedenen Resistenzgrad im Protoplasma von O. Loew (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 35, 509—516). Fortsetzung früherer hauptsächlich mikrochemischer Untersuchungen (*diese Berichte* XVII, Ref. 50, 51, XVIII, Ref. 122, *Botanische Zeitung* 1884, 274 u. s. w.) über die Reduction verdünnter Silbersalzlösungen durch das Protoplasma organischer Zellen. Unter einem sensiblen Protoplasma versteht Verfasser ein solches, »welches schon bei sehr geringen Eingriffen sofortige weiter sich verbreitende Wirkungen, eine Störung der Zellorganisation und eine unmittelbar damit verbundene

[1]) Die bei diesem Verfahren entstehende salpetrige Säure sowie auch die durch Fäulniss im Harn sich bildende muss vor dem Titriren durch Erhitzen mit Salpetersäure ausgetrieben werden.

chemische Umlagerung in allen Molekülen activen Albumins erfährt«, unter einem resistenten ein solches, »bei welchem ein Eingriff nicht unmittelbar Störungen der Nachbarschichten nach sich zieht, bei dem vielmehr die den Absterbeprocess charakterisirenden Veränderungen chemischer und mechanischer Art mit einer gewissen Verzögerung vollführt werden.« Die chemische Reaction auf das »active Albumin« kann nach Verfasser nur bei resistentem Protoplasma näher verfolgt werden; diese Resistenz wird durch Veränderungen der Temperatur und der Ernährung beeinflusst. — Chlorammonium, 1 pCt., wirkt momentan energisch auf Spirogyren ein, während Sprosshefe sogar mit einer 10proc. Lösung des Salzes bei 40° längere Zeit ohne Schaden in Berührung bleiben kann; freies Ammoniak wirkt dagegen stark giftig auf Hefe. Während die Milchsäuregährung nach Donath schon durch 0.2 pCt. salzsaures Chinolin sehr beeinträchtigt wird (*diese Berichte* XIV, 184), erfolgt die Alkoholgährung noch bei Anwesenheit von 2 pCt. des Chinolinsalzes ungestört. Herter.

Ueber den Gehalt des Blutes an Zucker und reducirender Substanz unter verschiedenen Umständen von Jac. G. Otto (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 35, 467—498). Worm-Müller und Hagen (l. c. 16, 601, 1878) fanden, dass neben dem Zucker im Blutserum wahrscheinlich andere reducirende Substanz enthalten ist. Verfasser bestimmte daher im Gegensatz zu früheren Autoren als Zuckergehalt des Blutes nur diejenige Menge reducirender Substanz, welche durch Hefe vergährbar ist (im Anschluss an Worm-Müller's Verfahren der Zuckerbestimmung im Harn, *diese Berichte* XVII, Ref. 335). Die Bestimmung wurde mittels Knapp'scher Flüssigkeit ausgeführt, nachdem das Blut, direct aus der Ader fliessend, in einem grossen Ueberschuss von absolutem Alkohol aufgefangen war. Verfasser fand im Blute von Hunden und Kaninchen, sowie auch bei einem gesunden Manne neben Zucker constant eine nicht gährungsfähige reducirende Substanz.[1]) Bei dem Manne fand er vor der Gährung 0.147 pCt. reducirender Substanz, als Traubenzucker berechnet, nach der Gährung 0.029 pCt.; der wirkliche Zuckergehalt berechnet sich demnach auf 0.118 pCt.[2]) (Die nicht vergährbare reducirende Substanz giebt die l. c. 27, 107, 1882, beschriebene Worm-Müller'sche Zuckerreaction nicht). Beim Hunde wurden so 0.110—0.147 pCt. Zucker im Blut der Arteria cruralis, 0.102—0.129 pCt. in dem der ent-

[1]) Gegen Cl. Bernard (*Journ. de physiol.* 1, 233) und Picard (*Compt. rend.* 88, 755), doch in Uebereinstimmung mit Pary (*Proceed. roy. soc.* 28, 520), Cazeneuve (*Compt. rend.* 88, 595, 864), Seegen (*diese Berichte* 18, Ref. 33.

[2]) Zwei andere Bestimmungen an demselben Manne ergaben 0.121 und 0.119 pCt. Zucker.

sprechenden Vene nachgewiesen (14 Versuche), das venöse Blut war also regelmässig etwas zuckerärmer[1]; die Gesammtmenge der reducirenden Substanzen (0.127—0.205 resp. 0.126—0.196 pCt.) zeigte keine so regelmässigen Unterschiede. Beim Kaninchen (10 Versuche) wurde 0.088—0.107 pCt. Zucker in der Arteria carotis und 0.080 bis 0.095 pCt. in der Vena jugularis gefunden; Zahlen, welche mit denen von Bock und Hofmann (*Experimentalstudien über Diabetes*, Berlin 1874) gut übereinstimmen. Vergleichende Bestimmungen im Gesammtblut und im Plasma bei Pferden lehrten, dass der Zucker und die anderen Knapp'sche Lösung reducirenden Substanzen wahrscheinlich nur dem Plasma, nicht den Blutkörperchen angehören (in Uebereinstimmung mit Bleile, *Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abth.*, 1879, 59). — Eine halbe Stunde nach einem Aderlass wurde der Zuckergehalt ziemlich unverändert, die Gesammtmenge der reducirenden Substanzen dagegen vergrössert gefunden. Morphium- und Chloroform-Narkose steigerte den Gesammtgehalt an reducirender Substanz und an Zucker, Chloral-Narkose dagegen nur den der gährungsunfähigen reducirenden Substanz. Der Zuckergehalt des Blutes war in einem Versuche bei einer Hündin nicht erheblich verschieden von dem des neugeborenen Jungen. Während nicht zu lange fortgesetzter Inanition blieb der Zuckergehalt des Blutes im Wesentlichen unverändert. Herter.

Analytische Chemie.

Ueber den Nachweis von Salpetersäure in Gegenwart von salpetriger Säure von A. Piccini (*Atti de Acc. d. Lincei Rndct.* 1885, S. 686—688). Der Methode Piccini's sind von Warington (*Chem. News* XI. 41) einige Ungenauigkeiten vorgeworfen worden. Der Verfasser weist nach, dass Warington nur deshalb ungenaue Resultate erhalten haben kann, weil er nicht genau mit den in der Originalabhandlung angegebenen Vorsichtsmaassregeln gearbeitet haben wird. Demstedt.

Zur volumetrischen Bestimmung der Erdalkalien und der gebundenen Schwefelsäure von O. Knöfler (*Ann.* **230**, 345—367). Die Lösung des Erdalkalis (Ca, Ba, Sr) wird mit einem Gemenge

---

[1]) Kurz nach einem Aderlass, sowie während der Inanition kommt diese Differenz zum Verschwinden.

von Phenolphtaleïn und Methylorange (zu 1 g in 250 ccm Alkohol) versetzt, mit Salzsäure eben sauer gemacht (Röthung des Methylorange), und nun mit $^2/_{10}$ normalem Natriumcarbonat in geringem Ueberschuss gefällt (1—2 ccm Ueberschuss, der sich durch Rothfärbung des Phenolphtaleïns zeigt, genügen zur völligen Ausfällung), filtrirt, einmal ausgewaschen und im Filtrat der Ueberschuss der Soda mit Säure zurücktitrirt. Etwa vorhandenes Magnesium ist zuvor durch kohlensäurefreie Natronlauge auszufällen, Ammoniaksalze dürfen nicht zugegen sein, weil sie die völlige Ausfällung der Erdalkalicarbonate verhindern und weil Ammoniumcarbonat nicht auf Phenolphtaleïn wirkt. Zur Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure wird die mit den obigen Indicatoren versetzte Lösung durch einige $^1/_{10}$ ccm $^2/_{10}$ normaler Soda deutlich alkalisch gemacht, mit $^2/_{10}$ normaler Chlorbariumlösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction in geringem Ueberschuss zersetzt, aufgekocht, nunmehr $^2/_{10}$ Normalsoda bis zur schwach alkalischen Reaction hinzugefügt, filtrirt, einmal ausgewaschen und im Filtrat der Sodaüberschuss mit $^2/_{10}$ Normalsäure zurücktitrirt: hieraus berechnet sich das verbrauchte Baryum, resp. die vorhandene Schwefelsäure. — Die beiden Verfahren sind Modificationen bereits früher benutzter Methoden von Mohr resp. Clemm, aber schneller ausführbar als die alten Verfahren.

Gabriel.

Quantitative Bestimmung des Niobiums von F. B. Osborne (*Americ. Journ. of Science* (3) XXX, 329—337). Wird die Verbindung $NbOF_3 2KF$ mit Zink und Schwefelsäure oder Salzsäure verdünnt, so entstehen blaue Lösungen, wenn die Säure verdünnt ist, braune bei Anwendung concentrirter Säure. Vollständige Reduction von Nb_2O_3 tritt aber, wie Marignac bereits beobachtet hat, nicht ein, wenn Alkalifluoride auch in geringer Menge nur zugegen sind. Dagegen erhielt man bei der Reduction mit Zink und darauf folgenden Oxydation mit Kaliumpermanganat constante Resultate, wenn die Niobsäure in der geringsten nöthigen Menge von Flussäure gelöst, mit concentrirter Salzsäure versetzt und bei 80° mit Zink reducirt wurde. Gegenwart von Tantalsäure stört nicht. In einer Mischung von Niobsäure und Titansäure wird jede der beiden Säuren ebenso reducirt wie für sich allein. Um Titan neben Niobium zu bestimmen, wurde die von Weller (*diese Berichte* XV, 2592) vorgeschlagene colorimetrische Methode mit Wasserstoffhyperoxyd versucht. Die Intensität der Färbung hängt ab von der Menge der zugesetzten Säure und ein geringer Betrag von Flussäure verhindert die Gelbfärbung gänzlich. Verfasser suchte die Methode dennoch brauchbar zu gestalten, indem er abgewogene Mengen von Tantalsäure, Niobsäure und Titansäure in Flussäure löste, abdampfte, die Fluoride mit concentrirter Salzsäure löste und die Reduction mittelst amalgamirtem Zink in einer Glas-

flasche vornahm, damit die Fluorwasserstoffsäure als Fluorsilicium ausgetrieben werde. Die reducirte Lösung wurde verdünnt, mit Chamäleon titrirt und in einem aliquoten Theile derselben, nachdem sie mit Ammoniak neutralisirt und mit verdünnter Schwefelsäure wieder angesäuert war, das Titan colorimetrisch bestimmt. Die Tantalsäure ergiebt sich als Rest. Für die Richtigkeit dieses nicht sehr einfachen Verfahrens wird nur eine einzige Beleganalyse gegeben. Schortel.

Abscheidung des Strychnins aus dem thierischen Organismus von P. C. Plugge (*Arch. d. Pharm.* Jhrg. XII, 223, 833—848). Als Resultat der eingehenden Untersuchung ergiebt sich: 1) das empfindlichste Reagens auf Strychninsäure ist H_2SO_4 mit Ceriumoxydul, womit man noch deutlich 0.00001 g Strychnin nachweisen kann; 2) das empfindlichste Reagens auf Strychnin ist Sonnenschein's Reagens, womit man noch 0.000005 g erkennen kann; 3) die beste Ausschüttelungsflüssigkeit ist Chloroform. Die Strychninsäure geht unverändert durch den thierischen Organismus, das Strychnin geht entweder ganz oder doch zum grössten Theil unverändert durch denselben durch. Die Abscheidung des unveränderten Strychnins findet langsam statt. Noch am achten Tage kann man Spuren des eingenommenen Alkaloides im Urin finden, was für die Mediciner von Wichtigkeit ist, insofern sich durch lange anhaltenden Genuss selbst kleiner Dosen von Strychnin allmählich soviel desselben im Körper anhäuft, dass das Eintreten der Intoxication unvermeidlich ist. Will.

Bericht über Patente

von **Arnold Reissert.**

Carl Scheibler in Berlin. Verfahren zur Gewinnung eines phosphorsäurereichen Theiles der Thomasschlacke durch langsames Abkühlen der geschmolzenen Schlacke. (D. P. 33220 vom 18. November 1884.) Die geschmolzenen Schlacken werden in mit schlechten Wärmeleitern umkleidete Gefässe gefüllt, welche, vor Luftzug geschützt, der langsamen Abkühlung überlassen werden.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Benzidinsulfon und von Sulfosäuren und Azofarbstoffen aus demselben. (D. P. 33088 vom 20. Januar 1885.) Das Benzidinsulfon, $C_{12}H_6(NH_2)_2SO_2$, wird durch Einwirkung der zwei- oder mehrfachen Menge rauchender Schwefelsäure oder einer analogen Menge Schwefelsäureanhydrid oder des Monochlorhydrins bei Temperaturen unter 120° C. auf Benzidin hergestellt.

Das Benzidinsulfon lässt sich in die Benzidinsulfonmono- bezw. Benzidinsulfondisulfosäure umwandeln durch Erhitzen desselben mit rauchender Schwefelsäure auf Temperaturen über 120° C. Es können jedoch diese Sulfosäuren, namentlich die Disulfosäure des Benzidinsulfons, durch Sulfurirung des Benzidins in der Weise direct dargestellt werden, dass man zunächst bei Temperaturen unter 120° C. zum Zweck der vorübergehenden Darstellung des Sulfons erhitzt, dann die Temperatur über 120° C. steigert. Das Benzidinsulfon dient zur Darstellung neuer Farbstoffe, indem man es in Form seiner Tetrazoverbindung mit Aminen, Phenolen und deren Sulfosäuren combinirt. Man erhält: 1. rothe Farbstoffe durch Combination mit Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol und deren Sulfosäuren; 2. violette, wasserunlösliche, aber spritlösliche Farbstoffe durch Combination mit α- und β-Naphtylamin; 3. blauviolette, wasserlösliche Farbstoffe durch Combination mit den Sulfosäuren des α- und β-Naphtylamins; 4. gelbe Farbstoffe durch Combination mit Anilin, Toluidin, Xylidin und dessen Sulfosäuren, sowie mit Salicylsäure.

Johann Henri Loder in Utrecht, Holland. Verfahren zur Bereitung von Farbstoffen durch Einwirkung einer in alkoholischer Gährung befindlichen Zuckerlösung auf aromatische Verbindungen. (D. P. 33535 vom 29. November

1884; Zusatz zu 23962, vergl. diese Berichte XVI, 2542.) Die Neuerung bezieht sich darauf, dass der in alkoholische Gährung zu versetzenden Maische Ferrocyansäure statt Sulfocyansäure und Dinitrophenol statt Gerbsäure und catechinartiger Verbindung zugesetzt werden. Die der Maische zugegebenen Substanzen sind insbesondere Phloroglucin, Resorcin, Orceïn, Mononitrophenol, Dinitrophenol, Salpetersäure, Sulfocyansäure, Ferrocyansäure, Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, Calciumoxyd oder Kaliumoxyd.

Calcium- oder Kaliumoxyd werden als ferrocyansaure oder als salpetersaure Salze, Eisen- und Aluminiumoxyd als Hydrate, Mononitrophenol und Dinitrophenol als Calciumsalze, die übrigen Säuren, sowie Phloroglucin und Resorcin, in wässriger Lösung angewendet.

James Simpson & Edward William Parnell in Liverpool, England. Verfahren zur Gewinnung von Schwefelantimon in concentrirter Form aus antimonhaltigen Erzen, sowie zum Ausziehen von Gold und Silber aus den letzteren. (D. P. 33097 vom 30. December 1884.) Um aus antimonarmen Erzen Antimon zu gewinnen, wird das fein gepulverte Mineral (Antimonglanz) mit einer wässrigen Lösung eines Alkali- oder Erdalkalisulfids unter stetigem Umrühren behandelt. Nach dem Abscheiden des Gesteins oder Rückstandes wird das Schwefelantimon durch Salzsäure oder dergl., zweckmässig unter Zutritt von Luft, niedergeschlagen, oder die Lösung wird eingedampft. An Stelle der genannten Alkaliverbindungen kann auch eine Schwefelammoniumlösung benutzt werden. Die Mischung wird dann in einem geschlossenen Gefässe bis zur Lösung des Schwefelantimons umgerührt. Nach Abscheidung des Gesteins wird die Lösung in einem geschlossenen Gefässe zum Sieden gebracht und zersetzt, wobei das Schwefelantimon in einem Condensator wiedergewonnen wird. Das Schwefelantimon wird aus dem Rückstande durch Verdampfen, Decantiren oder Filtriren abgeschieden. Wenn die Rückstände gold- oder silberhaltig sind, so werden dieselben entweder geröstet oder besser mit einem Ueberschusse einer Schwefelmetalllösung oder einer Säure behandelt. Dieselben sind dann zur weiteren Behandlung nach einer Gewinnungsmethode des Goldes oder Silbers aus deren Erzen geeignet. Auch kann die Masse chlorirt und das Gold durch Amalgamation mit Quecksilber abgeschieden werden; das Chlorsilber in Natriumthiosulfat gelöst und mit einem Alkalisulfid gefällt werden. Dasjenige Gold, welches mit dem Schwefelantimon in Lösung gegangen ist, soll aus dieser Lösung mit einer kleinen Quantität Schwefelantimon ausgefällt werden.

Friedrich Wilhelm von Heyden in Dresden. Verfahren zur Darstellung von substituirten Salicylsäuren. (D. P. 33635 vom 10. Mai 1885, Zusatz zu 29939). Die substituirten

Phenolate der Alkalien oder Erdalkalien werden, wie im Hauptpatent für die einfachen Phenolate angegeben, mit Kohlensäure gesättigt und darauf im Autoclaven auf 120—140° C. erhitzt; z. B.: I. $C_6H_4 . ClONa + CO_2 = C_6H_4 . ClO . CO . ONa$. II. $C_6H_4 . ClO . CO . ONa = C_6H_3 . Cl . OH . CO_2Na$.

A. Hansen in Dortmund. Zusatz des Ferromangans oder Spiegeleisens bei der Entphosphorung von Roheisen nach dem durch D. P. 12700 geschützten Verfahren. (D. P. 33262 vom 6. December 1884). Die geeignete Quantität von Ferromangan oder Spiegeleisen wird erst während des Durchblasens in die nach der Entphosphorung wieder aufgerichtete Birne zugesetzt, um zu verhindern, dass durch die Reaction, welche durch Ferromangan oder Spiegeleisen verursacht wird, wieder Phosphor aus der Schlacke in das Metall übergeführt werde.

Société des Aciéries de Longwy in Longwy, Meurthe et Moselle, Frankreich. Verfahren zur Darstellung von blasenfreiem Stahl und Flusseisen. (D. P. 33316 vom 28. November 1884). Das Eisen wird zunächst in einer Bessemerbirne oder einem andern zweckentsprechenden Apparate ohne Zuschläge überblasen, um dasselbe vom Wasserstoff und Stickstoff zu befreien. Sodann wird dieses überoxydirte Eisen in einen Flammenofen mit hoher Temperatur gebracht, um mit reducirenden Substanzen und unter Anwendung einer sauren Schlacke weiter behandelt zu werden.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M. Verfahren zur Darstellung von Pyrazolen durch Einwirkung von Benzoylacetessigester auf aromatische Hydrazine. (D. P. 33536 vom 13. December 1884, Zusatz zu D. P. 26429; vergl. diese Berichte XVII, 149, Ref.) Benzoylacetessigester giebt beim Vermischen mit Phenylhydrazin unter Wasserabscheidung Methyldiphenylpyrazolcarbonsäureäthyläther. Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge verwandelt sich derselbe unter Abgabe von Alkohol in die Methyldiphenylpyrazolcarbonsäure, welche beim Erhitzen auf 240—250° ein Molekül Kohlensäure abspaltet und das Methyldiphenylpyrazol entstehen lässt. Dies ist eine Base vom Schmelzpunkt 63° und der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2$.

Die Nitrobenzoylacetessigester geben in analoger Weise nitrirte Basen, während homologe etc. durch Anwendung anderer aromatischer Hydrazine bereitet werden. — Die Pyrazole sollen zu medicinischen Zwecken Verwendung finden.

Richard Möhlau in Dresden. Verfahren zur Darstellung von Dimethylparaphenylendiamin und Chlorsubstitutionsproducten desselben aus Nitrosodimethyl-

anilin. (D. P. 33538 vom 24. Januar 1885.) Durch Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Nitrosodimethylanilin bei Temperaturen bis zu 100—110° C. entsteht ein Gemenge von Dimethylparaphenylendiamin und dessen Mono- und Dichlorsubstitutionsproduct. Durch Verwendung von mit Chlor beladener concentrirter Salzsäure, durch Anwendung eines geschlossenen Gefässes bei der Reaction oder durch nachträgliche Behandlung des Reactionsproductes mit Chlor wird die Chlorirung befördert. Aus dem Reactionsproduct macht man mit Alkali die Basen frei und scheidet diese durch fractionirte Krystallisation, wobei die gechlorten Dimethylparaphenylendiamine über 260° C. destilliren.

Alois Bauer in Giesing-München. Verfahren zur Herstellung einer Stahlcomposition. (D. P. 33382 vom 12. Februar 1885, Zusatz zu D. P. 30778.) Das Hauptpatent wird dahin erweitert, dass, statt der ausschliesslichen Anwendung von Salpetersäure, auch Salz- oder Schwefelsäure je nach der zu erhaltenden Composition verwendet werden. Auch soll man die Metallzusätze, bei welchen auch Rost zur Anwendung gelangen kann, variiren können.

Das Königliche Hüttenamt in Friedrichshütte. Verfahren zur elektrolytischen Zinkschaumverarbeitung. (D. P. 33589 vom 13. Mai 1885.) Um bleireichen, silberhaltigen Zinkschaum, welcher bei der Entsilberung des Werkbleis fällt, von seinem Zinkgehalte zu befreien und ihn dadurch zur weiteren Verarbeitung durch Abtreiben geeignet zu machen, wird derselbe in feingekörntem Zustande in einem Gefäss aus nicht leitendem Materiale auf dem mit einem Bleiblech bedeckten Boden ausgebreitet. Das Gefäss wird alsdann mit Zinkvitriollösung so weit wie nöthig angefüllt und dem Zinkschaum als Kathode ein ebenfalls horizontales Zinkblech in geeigneter Entfernung gegenüber gestellt. Beim Durchleiten des Stromes schlägt sich auf der Kathode Zink nieder, und aus dem Zinkschaum wird die entsprechende Menge Zink gelöst, so dass die Lösung annähernd ihre Concentration beibehält. Sobald der Zinkschaum so weit gelöst ist, dass der Rest durch das reichlich vorhandene Blei umhüllt und vor Auflösung geschützt wird, unterbricht man den Process, wäscht den Zinkschaum aus, trocknet denselben und unterwirft ihn einem Saigerprocess. Durch das Saigern erhält man Reichblei, welches zum Treibprocess gelangt, und feinkörnigen Zinkschaum, welcher wieder elektrolytisch entzinkt wird. Diese abwechselnde Behandlung wird bis zur Fertigstellung der Endproducte fortgesetzt.

Eugène H. Cowles und Alfred H. Cowles in Cleveland, Ohio U. S. A. Verfahren zum Schmelzen von Erzen mittelst Elektricität. (D. P. 33672 vom 10. Juni 1885.) Die Erze werden in zerkleinertem Zustande mit körnigen Stoffen von hohem Wider-

staude und geringer Leitungsfähigkeit gemischt, z. B. mit Kohle, wie solche zur elektrischen Beleuchtung Verwendung findet. Die Mischung bringt man in passende Retorten und leitet dann unter Luftabschluss einen elektrischen Strom hindurch, welcher der ganzen Masse eine intensive Wärme ertheilt.

Ernst Fleischl von Marxow in Wien. Mittel und Apparat zur quantitativen Bestimmung des Hämoglobins im Blute. (D. P. 33408 vom 16. Mai 1885.) Zum Zwecke der quantitativen colorimetrischen Bestimmung des Hämoglobingehaltes im Blute wird rothgefärbtes Glas in Keilform verwendet. Die relative Intensität der violetten Strahlen des Beobachtungslichtes wird dadurch abgeschwächt, dass die Beobachtungen bei gelblichem Lichte (Oellampen-, Kerzen- oder Gaslicht) vorgenommen werden.

Gebr. Glöckner, Eisenhüttenwerk in Tschirndorf bei Halbau. Verfahren, Gusseisen zum Verzinnen geeignet zu machen. (D. P. 33629 vom 31. März 1885.) Dem flüssigen Gusseisen werden entweder circa $1^1/_2$ pCt. Zinn zugegeben oder es wird mit circa 10 pCt. Stahl zusammengeschmolzen.

H. Schwarz in Graz. Neuerung bei dem Verfahren zur Herstellung von Zündhölzern mittelst Rhodanverbindungen. (D. P. 33192 vom 25. December 1884.) Das bei der Herstellung phosphorfreier Zündhölzer mittelst Rhodanverbindungen bisher in Verbindung mit den letzteren angewandte Antimonpentasulfid wird entweder ganz oder zum grössten Theil durch Schwefelblei (Bleiglanz) ersetzt.

Ludwig Günther in Neustadt in Mecklenburg. Verfahren der Gewinnung von Stärke und Cellulin aus der Pülpe mittelst Chlorkalk. (D. P. 33625 vom 21. December 1884.) 100 Theile Pülpe werden mit 1 Theil Chlorkalk gemischt zwei Monate lang in Gruben sich selbst überlassen, mit dem letzten Stärkeschlamm aus den Absatzbassins in einer Mühle innig gemischt und gesiebt. Aus der hierbei abfliessenden milchigen Flüssigkeit setzt sich eine geringere Sorte Stärke ab. Die übrig bleibende Flüssigkeit wird in bekannter Weise auf Cellulin verarbeitet, welches als Ersatz für Holz und Elfenbein dient.

Ludwig Henne in Halle a. d. S. Verfahren zur Darstellung von Aluminium aus amorpher Thonerde. (D. P. 32644 vom 14. October 1884.) Die Darstellung des Aluminiums soll durch Reduction des natürlichen (Schmirgel) oder künstlichen Aluminiumoxyds mittelst Kalium- oder Natriumdämpfe bewerkstelligt werden. Das Reductionsgefäss ist so gestaltet, dass die Thonerde in demselben getrennt von den übrigen Substanzen gelagert ist. Die Erzeugung der

Kalium- resp. Natriumdämpfe geschieht durch Erhitzen einer Mischung des betreffenden Alkalicarbonats mit Kohle.

L. Wulff in Gadebusch. Krystallisationsverfahren und Apparate, besonders für Zucker. (D. P. 33190 vom 6. November 1884.) Die Erfindung bezweckt, durch Krystallisation in Bewegung nicht wie bisher ein feines Krystallmehl, sondern beliebig grosse, isolirte Krystalle bis zur Grösse von Candiszucker darzustellen. Die erzeugten losen, einzelnen, scharfkantigen Krystalle sind leichter zu reinigen und schliessen nicht so viel Mutterlauge ein wie Krystallgruppen und nehmen auch suspendirte oder noch während der Krystallisation sich abscheidende Verunreinigungen nicht mit auf, so dass man z. B. auch aus unreinen, nicht filtrirten Lösungen gute Krystalle ziehen kann. Man vermischt die vollkommen gesättigte Lösung mit soviel bereits fertigen, kleineren Krystallen, dass sie bis nahe zur Oberfläche der Lösung reichen. Dieselben ziehen dann bei stetiger Bewegung der Lösung alle sich ausscheidende Materie an sich und vergrössern sich dadurch allmählich, ohne dass noch neue Krystallindividuen entständen. Die zugesetzten Krystalle werden vorher genau auf die Temperatur der Lösung vorgewärmt, weil andernfalls beim plötzlichen Abkühlen der warmen Lösung durch kalte Krystalle zuerst feines Krystallmehl entstehen würde, welches dem Wachsthum der grösseren Krystalle sehr hinderlich ist. Zuckerkrystalle würden ausserdem selbst in Lösungen von nur wenig höherer Temperatur trübe und rissig werden. In der Zuckerfabrikation können die Zusatzkrystalle beim Kochen auf Korn und beim Abkühlen blank gekochter Lösungen verwendet werden, wobei man statt reiner Zuckerkrystalle zweckmässig die Nachproducte wählt, welche man sonst als Einwurf wieder in Lösung brachte. In den Apparaten zur Ausführung der Krystallisation in Bewegung werden die Zusatzkrystalle durch Rotation der Apparate selbst oder durch Rührwerke suspendirt oder bei wachsender Grösse wenigstens isolirt erhalten.

Franz Meilly in Görlitz. Verfahren zur Darstellung von Zinnchlorid. (D. P. 33925 vom 25. December 1884). Zinnoxyd oder Zinnoxydhydrat, beispielsweise aus Weissblechabfällen durch Behandlung mit Aetznatronlösung und Salpeter erhalten, wird in einem starken Ueberschuss von Salzsäure gelöst und die erhaltene Lösung so lange gekocht, bis sämmtliches Zinnoxychlorid in Zinnchlorid übergeführt und die überschüssige Salzsäure verflüchtigt ist. Diese unreine Zinnchloridlauge wird mit etwa 10 pCt. vom Gewicht des vorhandenen Zinnchlorids an Magnesiumchlorid, ca. 5 pCt. gebrannter Magnesia und ca. 20—40 pCt. Sand oder Kieselsäure (Infusorienerde) vermischt. Aus der getrockneten, porösen Masse wird das Zinnchlorid in einem Strom von überhitztem Wasserdampf oder einem indifferenten Gase abdestillirt.

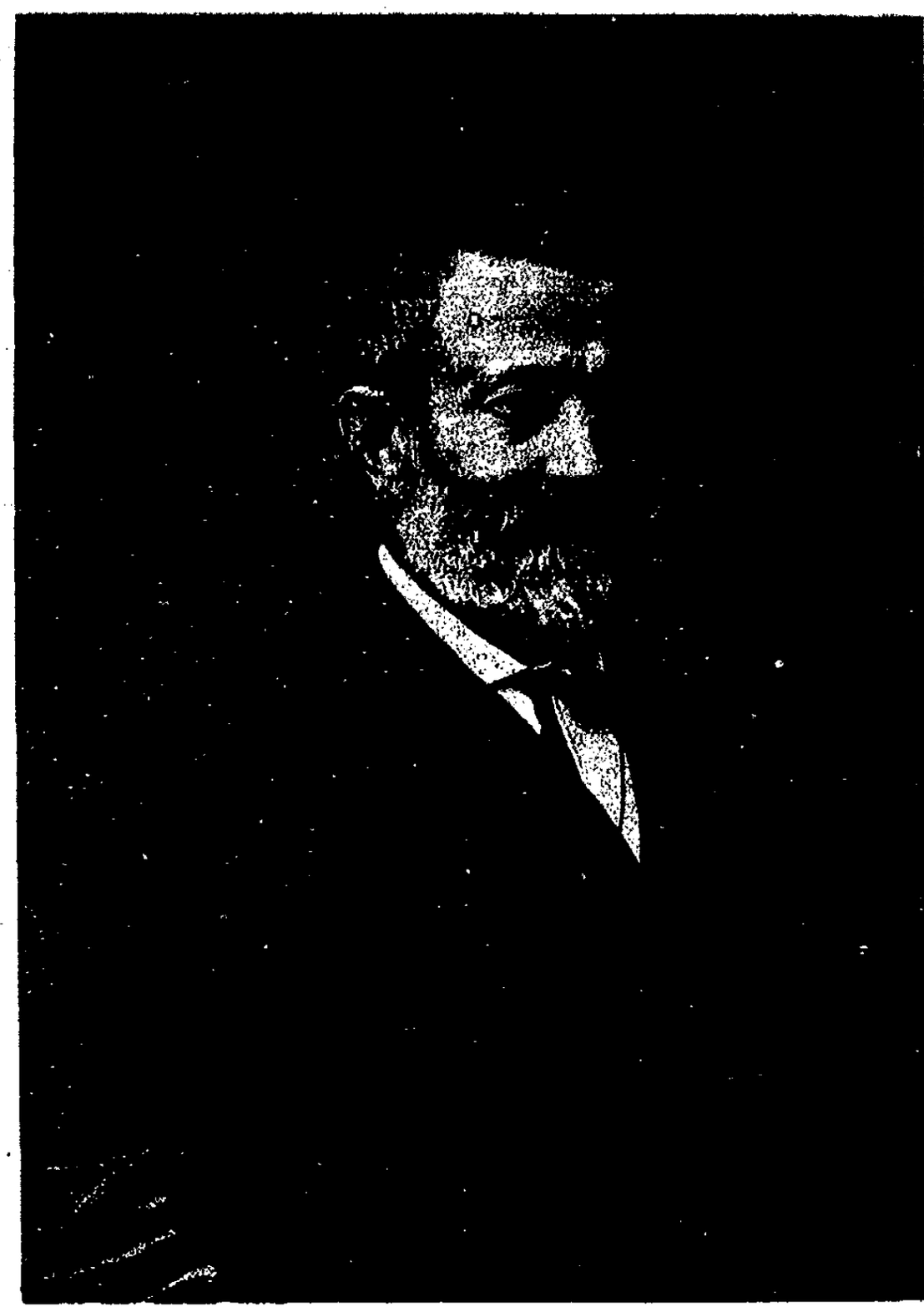
Max Hempel und Alfred Sternberg in Breslau. Verfahren zur Gewinnung von Ferrocyanverbindungen aus unbrauchbar gewordener Gasreinigungsmasse der Gasfabriken, sowie aus anderen ferrocyanhaltigen Massen mittelst wässerigen Ammoniaks. (D. P. 33936 vom 21. November 1884.) Die Massen werden zunächst zur Gewinnung der Ammoniaksalze mit warmem Wasser von etwa 60° ausgelaugt, bis schwefelsaure Salze und Rhodansalze im Waschwasser nicht mehr nachweisbar sind. Hierauf wird die Masse mit der drei- bis fünffachen theoretisch nothwendigen Menge wässerigen (etwa 10 procentigen) Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Die hierbei resultirende Lösung von Ferrocyanammonium kann in bekannter Weise auf Berlinerblau oder gelbes Blutlaugensalz verarbeitet werden.

Thomas von Brochocki in Paris. Verfahren zur Darstellung von höheren Sauerstoffverbindungen des Chlors und deren Salzen. (D. P. 34016 vom 31. März 1885.) Ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff wird der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen und hierauf in Alkalilauge geleitet. Oder Chlorgas und ozonisirter Sauerstoff werden getrennt in die Lauge geleitet.

A. Rollet in St. Etienne, Frankreich und R. M. Daelen in Düsseldorf. Verfahren zur Reinigung von Roheisen. (D. P. 33386 vom 20. Mai 1885.) Zur Fabrikation von Eisen und Stahl soll Roheisen dienen, welches von Schwefel, Silicium und Phosphor befreit ist. Man erhält dieses gereinigte Roheisen, indem man bei hoher Temperatur in einem Hochofen oder in einem Cupolofen, dessen unterste Formen schräg gestellt sind, und welcher mittels eines Canals mit einem Vorherd in Verbindung steht, gewöhnliches Roheisen oder Eisenabfälle mit Coks, Kalkstein, Fluorcalcium und Eisenoxyd in hinreichendem Maasse behandelt, so dass mit den oxydirten Elementen des Roheisens eine basische und wenig eisenhaltige Schlacke gebildet werden kann.

Adrian van Berkel in Berlin. Verfahren, um Holz widerstandsfähig gegen die Einflüsse der Feuchtigkeit zu machen. (D. P. 33846 vom 22. Februar 1885.) Das Holz wird mit einer Mischung von Kieselflusssäure und bituminösen Stoffen imprägnirt, nachdem dasselbe vorher mit einem geeigneten Reagens (Wasserglas-, Alaun- oder Kalklösung) behandelt worden ist.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.



Quintino Sella

geb. 7. Juli 1827, gest. 14. März 1884.

ZUR ERINNERUNG

AN

QUINTINO SELLA.

Quidquid amavimus, quidquid mirati sumus, manet, mansurumque est in animis hominum, in aeternitate temporum, in fama rerum. Tacitus.

Auf dem südlichen Abhange der Alpen, da wo sich von der Monte Rosa-Gruppe ein Gebirgszug abzweigt, welcher, zwischen den Thalgebieten der Lys und der Sesia niedersteigend, sich allgemach in Hügel auflöst, um in der Ebene von Vercelli zu verlaufen, öffnen sich noch einige kleinere Thäler, in denen die Industrie des Kreises von Biella ihren Sitz aufgeschlagen hat. Unter diesen ist eines der wichtigsten das Mossothal (*la valle di Mosso*), dessen üppiger Pflanzenwuchs sich in keinem der anderen wiederfindet, und wo längs des in ihm niederfliessenden Wildbaches Strona zahlreiche gewerbliche Anlagen, meist Tuchfabriken, entstanden sind. Oft geht das Wasser als bewegende Kraft aus einer Fabrik in die andere, ohne in das Bett des Stromes zurückzukehren.

An dem Rücken des Berges, welcher nach Norden hin das Mossothal abschliesst, und nicht weit von der Stelle, wo es an das benachbarte Ponzonethal (*la valle del Ponzone*) grenzt, zeigt sich ein kleines Vorgebirge, dessen vorderer Theil sich merklich über den mittleren erhebt, so dass sich zwischen jenem und der Wand des Gebirges eine Vertiefung gebildet hat, deren gerundete Form an einen Reitsattel erinnert. Die Aehnlichkeit mit einem »Sattel« (*sella*) hat diesem Einschnitte und der Häusergruppe, welche sich demselben anlehnt, den Namen Sella di Mosso gegeben.

Dort war es, wo Quintino Sella am 7. Juli 1827 das Licht der Welt erblickte.

Sella di Mosso, der Mittelpunkt der kleinen Gemeinde Valle Superiore Mosso, liegt inmitten eines Waldes hundertjähriger Kastanien, 700 Meter über dem Spiegel des Meeres. Es ist ein herrlicher Fleck Gotteserde. Wo der Wald einen Durchblick gewährt, entfaltet sich eine bezaubernde Aussicht. Das Auge beherrscht das Mosso- wie das Ponzonethal — jenes seiner ganzen Länge nach von einer wogenden Vegetation überfluthet, welche bis zu den Kämmen der Hügel aufsteigt — dieses zwischen verwitterten Kalk- und Porphyrfelsen gelagert, deren nackte Wände, von dem niederrinnenden Wasser zerklüftet und jedes Pflanzenschmuckes entkleidet, bald weiss, bald röthlich schimmernd aus der saftiggrünen Sohle des Thales emporstreben. Weiter nach der Ebene zu werden die Weinberge von Cossato und Lessona sichtbar, hinter denen endlich die Ebene selber erscheint. Man unterscheidet in diesem Meere von Dörfern und Städten Vercelli, Novara, Mailand; an hellen Tagen lässt sich jenseits des piemontesischen Flachlandes, fast mit den Wolken verschwimmend, die blaue Kette des Apennin erkennen.

In zwei Stunden gelangt man von Sella di Mosso zu dem Kamme des Bergzuges, an welchen sich der »Sattel« anlehnt. Von dort überschaut man das grossartige Panorama der piemontesischen und lombardischen Ebene in noch weiterem Umfange, während sich auf der anderen Seite die schneebedeckten Häupter der Rosa-Kette aufthürmen. Zwei Tagemärsche durch's Gebirge führen den Wanderer bis an die Gletscherfelder des Monte Rosa.

Die Familie Quintino Sella's war schon in der Mitte des 16. Jahrhunderts in der »Sella« ansässig; sie führte damals den Namen Cravello, welcher jedoch schon gegen Ende des genannten Jahrhunderts ausser Gebrauch kam; die Glieder der Familie nannten sich Dalla Sella, offenbar nach ihrem Wohnorte, woraus dann schliesslich der einfachere Name Sella geworden ist.

Die Kunst, die Wolle zu weben, scheint seit den ältesten Zeiten in dem Mossothal wie in den übrigen Thälern des Kreises Biella einheimisch gewesen zu sein. Urkunden, welche bis zum Jahre 1659 zurückgehen, zeigen, dass sie schon damals von der Familie Sella geübt wurde. Durch fleissigen, verständnissvollen und gewissenhaften Betrieb der Wollweberei, welche sich von Geschlecht zu Geschlecht vererbt hatte, war die Familie schon frühzeitig zu einer angesehenen Stellung gelangt; ihren grossen Wohlstand aber verdankte sie erst der Einführung des Maschinenbetriebes in die Fabrikation der Wollgewebe.

Bis zum Anfange dieses Jahrhunderts war diese Fabrikation ganz eigentlich eine Art Hausindustrie gewesen, die fast ausschliesslich mit

der Hand geübt ward. Nur für den Betrieb der Walkmühlen bediente man sich bereits der vorhandenen Wasserkraft. Das Geschäft des Tuchfabrikanten bestand damals zunächst darin, die zusammengekaufte rohe Wolle dem Wollkämmer zu liefern; die von diesem gekämmte Wolle übergab er den Spinnern, um den gesponnenen Faden alsdann von dem Weber weiter verarbeiten zu lassen. Diese sämmtlichen Gewerbe wurden von einzelnen Familien in ihren Häusern betrieben. Das Gewebe ging weiter in die dem Fabrikanten gehörige Walkmühle. In diesem Stadium gelangte das Tuch in der Regel zum ersten Male in das Haus des Fabrikanten, wo es geschoren und appretirt und in Werkstätten der bescheidensten Art gefärbt wurde, um hierauf in den Handel gebracht zu werden.

Eine tiefgreifende Veränderung, um nicht zu sagen vollständige Umwälzung erfuhr die Wollindustrie von Biella durch Pietro Sella, den Grossoheim mütterlicherseits von Quintino. Der lebhafte, unruhige Geist dieses thatkräftigen Mannes fand innerhalb der engen Umgrenzung des heimathlichen Thales keinen Spielraum. Pietro wollte wissen, wie es jenseits der Berge aussehe, vor Allem aber, wie man jenseits der Berge Tuch mache. Er ging auf Reisen, besuchte die Mittelpunkte der Tuchfabrikation in England, Frankreich und Belgien und lernte die Maschinen kennen, welche in den verschiedenen Ländern im Gebrauche waren. Im Jahre 1817 nach seinem Vaterlande zurückgekehrt, errichtete er in Gemeinschaft mit seinen Brüdern im Mossothale an den Ufern der Strona die erste Tuchfabrik Italiens, in welcher ein grosser Theil der Arbeit, namentlich das Kämmen und das Spinnen, mit mechanischen Hülfsmitteln bewerkstelligt wurde. Die aus Belgien stammenden Maschinen erregten bei ihrer Ankunft ein ungläubiges Lächeln der Arbeiterbevölkerung im Thale; aber schon bald, wie dies nicht anders erwartet werden konnte, erhob sich ein Sturm des Widerstandes gegen die Neuerung, welcher gelegentlich zu aufrührerischen Tumulten führte. Die Arbeiter glaubten ihr Brod zu verlieren und wurden, seltsam genug, in diesem Glauben anfangs von der piemontesischen Regierung selbst bestärkt. Sie fanden jedoch bald, dass sie sich bei der Maschinenarbeit besser standen als zuvor. Der mechanischen Tucherzeugung gegenüber hatte die Fabrikation mittelst Handbetriebes ihre Lebensbedingungen verloren; auch war sie schon im Laufe weniger Jahrzehende in den Thälern des Kreises von Biella nahezu verschwunden.

Im Jahre 1830, kurz nach dem Tode Pietro's, hatten die Brüder desselben, Giovanni Battista und Vincenzo, in der Nähe der ursprünglichen Fabrik eine ähnliche zweite errichtet, welche sich schnell erweiterte und sehr bald im grossen Maassstabe zu arbeiten vermochte. Diese Erfolge waren Veranlassung, dass sich Maurizio Sella, Quintino's Vater, einem anderen Zweige der Sella's an-

gehörig, aber mit der Familie Pietro's, dessen Nichte Rosa Sella er geheirathet hatte, verschwägert, zur Begründung einer dritten Anlage entschloss, für welche alsbald grössere Dimensionen in Aussicht genommen wurden, so dass es gerathen erschien, aus den engen Verhältnissen des Mossothals herauszutreten und eine Localität aufzusuchen, welche durch Erleichterung des Verkehrs, zumal aber durch ausgiebigere Wasserkraft, einen umfangreicheren Geschäftsbetrieb ermöglichen würde. So entstand in Biella, an dem Ufer des Flusses Cervo, die grossartige Tuchfabrik, welche noch heute den Namen Maurizio Sella trägt.

Maurizio und Rosa Sella erfreuten sich eines reichen Kindersegens. Ihrer Ehe waren nicht weniger als zehn Söhne und zehn Töchter entsprossen. Von den zehn Söhnen war derjenige, welchem dieses Gedächtnissblatt gewidmet ist, der fünfte, daher der Name Quintino.

Die ersten Jahre seiner Kindheit verlebte der Knabe in Sella di Mosso; erst 1837 siedelte der Zehnjährige mit seinen Eltern nach Biella über. Glücklichere Bedingungen für die frische und frohe Entfaltung eines jungen Menschenlebens als sie Quintino's Elternhaus bot, sind nicht leicht zu denken. Die Familie Sella lebte in dem einsamen Thale in Verhältnissen fast patriarchalischer Einfachheit und Bescheidenheit. Als Richtschnur für das Leben in diesem Hause galt der Wahlspruch: Das Wohlbefinden des Menschen ist die Arbeit, sein Reichthum die Bedürfnisslosigkeit. Und im Sinne dieses Wahlspruchs wurde die Erziehung der Kinder geleitet; hierzu bedurfte es keiner umständlichen Lehrmittel; man konnte sich dreist auf die eindringliche Sprache des Beispiels verlassen. In dem Sella'schen Hause herrschte damals eine unausgesetzte, fast fieberartige Thätigkeit. Schon befanden sich die Vorbereitungen für die neue Schöpfung in Biella, an welche sich die Hoffnungen der Familie für die Zukunft knüpften, in vollem Gange, und die ganze Kraft des Vaters zumal war auf die Ausarbeitung der Pläne für die zu errichtende Fabrik, auf die Verhandlungen mit den Bauunternehmern und auf die Anordnung der Maschinen gerichtet, welche in den neuen Werkstätten aufgestellt werden sollten. Ein Wunder, dass Maurizio noch so viel Zeit fand, den Unterricht der Kinder mit Sorgfalt zu überwachen. Die eigentliche Erziehung lag aber unter diesen Umständen in der Hand Frau Rosa's, deren herrliche Geistes- und Herzensgaben in der Erinnerung Aller fortleben, welche das Glück gehabt haben, mit der edlen Frau in Berührung zu kommen; auch hat wohl selten einer Mutter die den Kindern gewidmete Liebe einen ähnlichen Schatz von aufrichtiger Zuneigung, ja man könnte sagen schwärmerischer Verehrung eingetragen.

Ein nicht geringer Theil des Erfolges, dessen sich die pädagogische Methode dieser glücklichen Mutter erfreute, beruhte jedenfalls

auf der erspriesslichen Mitwirkung an dem Erziehungsgeschäfte, welche sie den Kindern selber zu gestatten wusste. Ein Dutzend Geschwister — denn Quintino war schon längst nicht mehr der Jüngste — ist schon an und für sich ein nicht zu unterschätzender Erziehungsapparat. Hochmuth, Neid und Selbstsucht und wie sonst der unerfreuliche Same heisst, der ja doch in keinem Menschenherzen ganz fehlt, kommen in einer solchen jugendlichen Demokratie nicht zur Entwickelung. Es ist eine unbestrittene Thatsache, dass die Söhne kinderreicher Familien, den geschwisterlos Aufwachsenden gegenüber, entschieden im Vortheile sind, wie sehr man auch auf den ersten Blick das Gegentheil für wahrscheinlich halten möchte.

Die jungen Sella's hatten also in gewissem Sinne sich selber zu erziehen, und um sie hierfür in vollem Maasse zu befähigen, war man bemüht gewesen, ihnen die möglichste Freiheit der Bewegung zu gestatten. Mit Ausnahme der Schulstunden war die kleine Gesellschaft selten unter Dach. Das schöne Thal war ein so verlockender Spielplatz, und das Spielzeug, nach dem man dort nur die Hände auszustrecken brauchte, war immer noch viel schöner als das Schönste, was die Eltern jemals mit aus der Stadt heraufgebracht hatten. Wie glücklich und zufrieden spielten diese munteren Kinder mit der Blume am Ufer der nach der Strona hineilenden Wasserläufe, mit den farbigen Kieseln, die auf ihrem Grunde schimmerten, mit dem selbstgezimmerten Wasserrädchen, welches der Wildbach lustig in Bewegung setzte! Und der duftige Kastanienwald, wie flatterte es dort von bunten Schmetterlingen, denen man nachjagen konnte, wie funkelten im Laube die goldglänzenden Käfer, die man so gern gehascht hätte, wenn sie nicht gerade immer im letzten Augenblicke noch behende entschlüpft wären! Auch war keine Sorge, dass sich diese fröhliche Schaar in dem Walde verirren könne. Die schäumende Strona, deren Rauschen sie nicht aus dem Gehör verloren, war ja jederzeit eine willkommene Führerin, der sie nur zu folgen brauchten, um schliesslich wieder zu dem Elternhause zu gelangen. Man war denn auch, wenn sich das lustige Völkchen einmal etwas weiter in die Berge verlief, nicht gleich ängstlich hinter ihnen her; waren ihrer doch so viele, und hatte doch Jeder den Auftrag, auf die Anderen Acht zu geben! Nur auf den Kamm der Bergwand, an welche der »Sattel« sich anlegt, und von wo der Blick nach der geheimnissvollen Gletscherwelt schweift, durften sie nicht — das war einmal ausgemacht — ohne Frau Rosa's Begleitung hinaufklettern, aber gross war dann auch jedesmal der freudige Lärm, wenn sich diese vierundzwanzig kleinen Beine nach dem ersehnten Ziele in Bewegung setzen konnten. Keiner aber, der froher gejubelt hätte als unser junger Freund Quintino. Dem ganzen Trupp um fünfzig Schritte voraus, war er der Erste, welcher den

Kamm erreichte und der Letzte, der zum Gehen zu bringen war, wenn der Rückmarsch angetreten werden sollte.

Er war überhaupt ein eigen gearteter Knabe. Obwohl einer der jüngsten unter den Geschwistern, war er der geübteste Steiger, der sich keine Gelegenheit entgehen liess, auch mit älteren Gefährten auf längere und ermüdende Bergfahrten auszuziehen, und wenn einmal Einer aus der munteren Sippe sich etwas zu tief in's Gebirge gewagt oder den Lauf des Wildbachs stromauf- oder stromabwärts zu weit verfolgt hatte, so war es gewiss der kleine Quintino, dem man die anderen Geschwister hatte nachschicken müssen. Dafür kannte er aber auch die Berge in der Nähe des »Sattel« besser als irgend Einer der Familie. Dem scharf blickenden Mutterauge war dieser seltsame Hang des Knaben, dieses eigenthümliche, in so zartem Alter ganz ungewöhnlich entwickelte Gefühl für die Schönheit der Natur längst aufgefallen, und die Familienchronik behauptet, dass der kleine Schelm schon damals Frau Rosa's entschiedener Liebling gewesen sei; soviel steht fest, dass ihm bereits einige Vorrechte eingeräumt waren, er bewohnte z. B. die höchste Dachstube im Hause, von welcher aus der Blick am freiesten und weitesten über das Thal hingleitet. Dort, am offenen Fenster sitzend, pflegte Quintino seine Schularbeiten zu machen.

* * *

Im Jahre 1837, wie bereits bemerkt, war Quintino mit den Eltern nach Biella übergesiedelt, wo er, um die Grundlage für eine regelmässige, wissenschaftliche Ausbildung zu gewinnen, in das dortige Gymnasium eintrat. Schon frühzeitig gab sich seine Vorliebe für mathematische und naturwissenschaftliche Studien zu erkennen; sie hinderte ihn jedoch nicht, gleichzeitig auch schöne Kenntnisse in den klassischen Sprachen und in der italienischen Literatur zu erwerben. Allgemeine Bewunderung erregte sein fabelhaftes Gedächtniss. In einem Aufsatze, welcher im Jahre 1844, also lange ehe Sella in weiteren Kreisen bekannt ward, in einer Turiner Zeitung erschien, erzählt Professor De Agostini als Beispiel eines guten Gedächtnisses: »Während ich im Jahre 1840 Lehrer der Rhetorik in Biella war, hatte ich unter meinen Schülern einen gewissen Quintino Sella, der damals etwa 14 Jahre zählen mochte. Er wusste mehr als vierzig Gesänge der *Divina commedia* auswendig, die er mir mit unglaublicher Genauigkeit in der Schule recitirte und, was mich noch mehr in Erstaunen setzte, mit vollendetem Verständnisse erläuterte.« Kaum minder geläufig aber als die ernsten Terzinen des Dante waren ihm die klangvollen *Ottave Rime* Ariost's und Tasso's. Von den römischen Dichtern las er mit Vorliebe den Horaz. Die Oden wusste er fast alle auswendig.

Aber wie sehr sich das jugendliche Gemüth unseres Freundes an den Blüthen der romanischen Poesie erfreut, wie frühzeitig das Verständniss für die Kunst durch eine flüchtige Reise nach Turin und Mailand in ihm erwacht ist, die Wunder der Natur gehen ihm stets hoch über die dem Menschengeiste entsprossenen Werke. Auch in Biella, wie ehedem im Mossothale, wird keine Gelegenheit versäumt, einen Streifzug in's Gebirge zu unternehmen. Wohl sind jetzt weitere Wege zurückzulegen, wohl ist die stramme Handhabung der Disciplin in dem Gymnasium solchen Gebirgsfahrten wenig günstig: dafür sind aber auch schon die Kräfte gewachsen, und so kommt es, dass Quintino, kaum aus den Kinderschuhen getreten, sein engeres Heimathland bereits nach allen Richtungen durchwandert und Gipfel erklommen hat, welche die Kraft und Gewandtheit des erfahrenen Bergsteigers herausfordern. In der That, mit vierzehn Jahren kannte er bereits die Alpenkette, welche sein Vaterland nach Norden hin abschliesst, aber auch der mächtige Gebirgszug, welcher es in zwei Hälften trennt, war ihm nicht mehr fremd, denn oft genug auf seinen Wanderungen hatte er die blauen Gipfel des Apennin jenseits der Ebene aufsteigen sehen. Damit er aber im Sinne des Dichters sein schönes Vaterland,

il bel paese,
Ch' Appenin parte e 'l mar circonda e l'Alpi,

damit er es ganz kenne, schien nur Eins ihm noch zu fehlen, auf dieses Eine war aber auch schon längst sein ganzes Sehnen gerichtet: das Meer, das Meer!

Und auch dieser Sehnsucht sollte endlich Befriedigung werden.

Die Familienchronik erzählt davon eine etwas absonderliche Geschichte. Eines Tages war Quintino, seiner Gewohnheit gemäss, in die Berge gewandert, von dieser Wanderung aber am Abende nicht zurückgekehrt. Man beunruhigte sich nicht, da man wohl annehmen durfte, dass er bei einem der Verwandten im Mossothale geblieben sei. Dort war er jedoch, wie am nächsten Morgen entsendete Boten alsbald erkundeten, nicht gesehen worden, und nun folgten sorgenvolle Tage für die Familie, die sich sofort den schlimmsten Befürchtungen hingab. Mein lieber junger Freund Silvio Sella, dem ich für Mittheilung so mancher Züge aus dem Jugendleben seines Oheims zu lebhaftem Danke verpflichtet bin, schreibt mir, dass ihm von seiner Mutter oft erzählt worden sei, wie sie damals ihren Bruder schon als einen Verlorenen beweint habe. Glücklicherweise dauerte diese peinvolle Ungewissheit nicht lange. Schon am Abende des dritten Tages lief ein Brief ein, welcher die bange Sorge der Familie um den Flüchtling völlig beschwichtigte. Die Sehnsucht nach der Herrlichkeit des Meeres hatte den Knaben nicht ruhen lassen. Von Dorf zu Dorf, von Stadt zu Stadt war er gewandert, kein Berg war ihm zu hoch, kein

Thal zu lang gewesen, bis endlich die letzte Terrasse erstiegen war und die blaue Fluth des Mittelmeeres vor seinem trunkenen Blicke aufleuchtete.

Meine Quellen besagen nichts über den Empfang des reumüthig ins Vaterhaus zurückkehrenden Durchgängers, — doch will es mich bedünken, als ob Frau Rosa nicht allzustrenge mit dem Sünder in's Gericht gegangen sei, war sie doch glücklich, ihren Wildfang wieder zu haben.

* * *

Mit einer trefflichen mathematischen, naturwissenschaftlichen und sprachlichen Vorbildung bezog Quintino in seinem 17. Jahre die Universität Turin. Dort sollte er sich — das war der Wunsch seines Vaters — für das Ingenieurfach ausbilden. Dem Wunsche desselben lag indessen nicht etwa der Gedanke zu Grunde, dass sich der junge Mann auf diesem Wege eine unabhängige Lebensstellung gewinnen solle. Die schöne Begabung des Sohnes schien dem Vater einer weit ausgiebigeren Verwerthung fähig, sowohl in dessen eigenem als auch zumal im Interesse der Familie, wenn sie dem Dienste der letzteren erhalten blieb. Maurizio hatte, wie wir gesehen haben, den Umschwung, welchen die Einführung von Maschinenarbeit in die Tuchfabrikation bedingt hatte, mit erlebt; er war von der Ueberzeugung durchdrungen, dass jeder fernere Fortschritt auf diesem Gebiete lediglich durch weitere Ausbildung der machinalen Vorrichtungen erzielt werden könne, und er glaubte daher das fortdauernde Gedeihen seiner Schöpfung nicht besser sichern zu können, als indem er einen ihrer späteren Leiter zu einem geschulten Maschineningenieur erzog, welcher unausgesetzt der stetigen Vervollkommnung der mechanischen Apparate seine ungetheilte Aufmerksamkeit zu schenken vermöchte. Die Aufgabe des Vaters schien gelöst, wenn es ihm gelang, die unzweifelhaft hervorragende Befähigung des Sohnes zu einer fruchtbringenden Thätigkeit nach jener Richtung hin zu entfalten.

In der That widmete sich auch Quintino mit eisernem Fleisse dem Studium der mathematischen Disciplinen, der angewandten Mathematik, der Mechanik und Maschinenlehre, durch welches er hoffen durfte, das ihm vom Vater gesteckte Ziel in kurzer Frist zu erreichen, allein es konnte nicht fehlen, dass ihn jene Studien gleichzeitig weit über dieses Ziel hinausführten. Seine Freude an den Naturwissenschaften und zumal an der Mineralogie begann sehr bald seiner Hingebung für die Mechanik und Maschinenlehre nicht unerheblich Concurrenz zu machen. Schon als Knabe hatte er von seinen Wanderungen durch die heimathlichen Thäler und seinen Fahrten tiefer in's Gebirge hinein manch glitzerndes Gestein, manch blinkendes Erz mit nach Hause gebracht und bereits den Grund zu der schönen

mineralogischen Sammlung gelegt, welche später durch Schenkung Eigenthum des Staates geworden ist. Allerdings war er bei jenen mineralogischen Studien der ihm eigenthümlichen mathematischen Richtung nicht ungetreu geworden; in der That war es weniger die reine Oryktognosie als vielmehr das, was man den mathematischen Theil der Mineralogie nennen könnte, die Krystallographie, welche ihn besonders fesselte. Jedenfalls war in seinem Studiengange bereits eine unverkennbare Schwenkung eingetreten, welche sich zumal auch in dem Umstande bekundete, dass er unmittelbar, nachdem er im Juni 1847 mit grosser Auszeichnung die Prüfung als Ingenieur bestanden hatte, in das königliche Corps der Bergingenieure aufgenommen wurde.

Der Vater hat den ersten schönen Erfolg seines Sohnes nicht mehr erlebt, er war schon etwa ein Jahr früher gestorben; um so mehr beglückt es uns, dass sich die edle Mutter dieses Tages erfreuen durfte.

Die Ernennung zum königlichen Bergingenieur brauchte auf den Quintino vorgezeichneten Lebensgang keinen weiteren Einfluss zu üben; er hätte ruhig nach Biella gehen können, um seine ausgezeichneten Kenntnisse des Maschinenbau's der Tuchfabrik am Cervo zur Verfügung zu stellen. Dies scheint auch zunächst seine Absicht gewesen zu sein, allein schon bald nach dem Tode des Vaters ereignete sich, was die Bestrebungen des Sohnes in neue Bahnen lenkte. Die ganz ungewöhnliche Begabung Quintino's war während seiner Studienzeit in Turin nicht unbeachtet geblieben, und im Hinblick auf dieselbe hatte Ignazio Giulio, Professor der Mechanik an dem *Istituto tecnico*, dem Minister des Innern angelegentlichst empfohlen, den jungen Bergingenieur unmittelbar nach seinen Prüfungen behufs weiterer Ausbildung auf Kosten der Regierung in's Ausland zu senden. Der Minister Des Ambrois — derselbe, der durch Unterzeichnung des *Statuto Albertino* den Grund zu der heutigen Constitution Italiens mit gelegt hat — zögerte nicht, der Empfehlung Folge zu geben, und so trat an den kaum Zwanzigjährigen der Vorschlag heran, einige Jahre in Frankreich, England und Deutschland zuzubringen, um berg- und hüttenmännische Schulen zu besuchen und soweit wie möglich staatliche und Privat-Anlagen auf diesem Gebiete einem eingehenden Studium zu unterwerfen. Ein solcher Vorschlag musste unserem jungen Freunde in hohem Grade willkommen sein, gab er ihm doch die ersehnte Gelegenheit, fremde Länder und fremde Völker kennen zu lernen, und war ihm überdies auch noch die Aussicht eröffnet, unter den Auspicien berühmter Meister tiefere Einblicke in diejenigen Wissenschaften zu gewinnen, denen sich seine Studien mehr und mehr mit Vorliebe zugewendet hatten. Nicht so bereitwillig wollte die Familie ihren Angehörigen ziehen lassen. Man konnte

sich mit dem den Familien-Traditionen so ganz und gar widersprechenden Vorschlage nicht befreunden. Die Oheime, welche nach dem Tode des Vaters die berufenen Rathgeber der Familie waren, erklärten sich einstimmig dagegen. »Wer im eigenen Hause unabhängig leben kann«, meinten sie, »ist ein Thor, wenn er sich in den Dienst eines Anderen begiebt, selbst wenn der König dieser Andere wäre«. Sie beklagten schmerzlich, dass Quintino, auf den sie selber grosse Stücke hielten, nicht anstehe, seinen jungen Anverwandten ein so schlimmes Beispiel zu geben. Allein auch der Mutter und den Brüdern war die Entfernung desjenigen, auf dessen thatkräftige Betheiligung an dem Geschäfte sie mit vollkommener Zuversicht gerechnet hatten, nichts weniger als erwünscht. Frau Rosa leistete lange Zeit hartnäckigen Widerstand, aber sie musste sich denn doch schliesslich der siegreichen Beredsamkeit ihres Quintino ergeben, und damit war das Spiel gewonnen.

* * *

Im Herbste des Jahres 1847 ging Quintino Sella in Gemeinschaft mit seinem gleichalterigen Freunde und Fachgenossen Felice Giordano nach Paris. Dort wurde zwischen den jungen Landsleuten jener Freundschaftsbund geschlossen, den beide stets zu den schönsten Errungenschaften ihres Lebens gerechnet haben.

In Paris traten unsere jugendlichen Bergingenieure alsbald in die École des Mines ein, an welcher damals eine Reihe von Koryphäen der französischen Wissenschaften als Lehrer thätig war: Élie de Beaumont war Professor der Geologie, Combes Professor der Bergbaukunde — sein officieller Titel war *Professeur d'exploitation* —, Le Play Professor der Metallurgie, Ebelmen und nach ihm später Rivot waren Professoren der Dokimasie (Probirkunst), endlich Dufrénoy und später Sénarmont Professoren der Mineralogie. Sénarmont, obwohl noch nicht vierzig Jahre alt, nahm damals bereits eine ganz hervorragende Stellung ein; von ihm lagen schon bedeutsame Arbeiten vor. Seine Abhandlung über die Reflexion und Doppelbrechung des Lichtes von metallisch undurchsichtigen Krystallen war gerade erschienen. Zu ihm fühlte sich Sella ganz besonders hingezogen, sowohl seiner liebenswerthen Persönlichkeit halber als auch weil er das Feld der Mineralogie nach den Richtungen hin bebaute, welche unserem jungen Freunde schon seit Jahren als die vielversprechendsten erschienen waren. Es waren namentlich krystallographische Studien, die er mit Sénarmont betrieb, an welche sich Untersuchungen über die optischen Eigenschaften der Krystalle sowie über das Problem der Molecularconstitution der Materie naturgemäss anschlossen. Schon damals hatte sich Sella ein kostbares Goniometer angeschafft, mit dem er unter Sénarmont's Augen seine ersten Messungen ausführte. Seiner Verehrung für diesen Gelehrten hat er bei den verschiedensten

Gelegenheiten Ausdruck gegeben: »Wenn ich etwas Wissenschaftliches fertig gebracht habe«, pflegte er zu sagen, »so verdanke ich dies in erster Linie Sénarmont.« Dass aber diese hochachtungsvolle Freundschaft eine gegenseitige war, erhellt aus einem schönen Briefe Sénarmont's, auf den ich bei Besprechung der Sella'schen Arbeiten zurückkommen werde.

Die Pariser Studien der piemontesischen Landsleute sollte schon bald eine, wenn auch nur kurze Unterbrechung erfahren. Im Februar des Jahres 1848 war die Julidynastie in Frankreich gefallen, und von der Seine hatte sich die Bewegung schnell in grossen Wogen über Deutschland und namentlich über Oesterreich verbreitet. In kurzer Frist stand auch Italien in Flammen. Am 18. März hatte die Erhebung Mailands und wenige Tage später die Kriegserklärung Carlo Alberto's an Oesterreich stattgefunden. Schon war die piemontesische Armee über den Ticino gegangen und — fast schien es, als ob sich das alte Motto der Fürsten aus dem Hause Savoyen:

Casa Savoia cammina col tempo e col Po

bewahrheiten wolle — dem greisen Feldmarschall Radetzky, der sich langsam in geschlossener Ordnung nach dem Festungsviereck zurückzog, auf dem Fusse gefolgt.

Diese Nachrichten brachten begreiflich unter den in Paris befindlichen italienischen Emigrirten einen Sturm der Begeisterung hervor. Infolge eines von den angesehensten Männern, unter ihnen kein Geringerer als Vincenzo Gioberti, erlassenen Aufrufs hatte sich sofort eine *Associazione nazionale italiana* zur Beschaffung der nöthigen Mittel gebildet, um eine italienische Hülfslegion nach der Lombardei zu entsenden. Um die Bewegung in Fluss zu bringen, war Mazzini von London herübergekommen und, nachdem er in öffentlicher Sitzung, bei welcher Sella zugegen war, die feierliche Erklärung abgegeben hatte, dass er im Hinblick auf die Lage der Dinge und um die Kräfte nicht zu zersplittern, seinen Widerspruch gegen das Königthum in Italien fallen lasse, zum Präsidenten der Association gewählt worden. Gleichwohl entwickelten sich in derselben schnell Streitigkeiten aller Art, und in kurzer Frist war das Lager wieder in Monarchisten und Republikaner gespalten. Unter diesen Umständen glaubten Sella und Giordano auf eigene Faust handeln zu sollen. Die beiden jungen Männer eilten, ohne das Ende dieser unliebsamen Zwistigkeiten abzuwarten, nach Turin und bestürmten den Minister mit der Bitte, in die Armee eingereiht zu werden. Ihre Aufnahme war nicht ganz wie sie erwartet hatten. »Eure vier Arme werden nicht viel helfen«, sagte der Minister, »wohl aber zur rechten Stunde Eure beiden Köpfe. In dieser Erwartung haben wir Euch nach Paris gesendet, wohin ich die Herren bitten muss alsbald zurückzukehren.«

Niedergeschlagen schickten sie sich an, dem Befehle des Ministers zu gehorchen, und doch war ihnen durch diesen Befehl eine bittere Enttäuschung erspart geblieben! Die Stunde der Befreiung Italiens hatte noch nicht geschlagen. Man weiss, wie wenig die von Paris entsendete Legion ausgerichtet hat, dass sie, endlich unter Antonini's Führung auf lombardischem Boden angelangt, alsbald ganz andere Farben zeigte als die des Hauses Savoyen, während der später eintreffende Mazzini, seines Versprechens schnell uneingedenk, im Rücken der piemontesischen Armee in Mailand sogar offen die Republik predigte.

Sella, der vor der Rückkehr nach Paris auf einige Tage nach Mailand gegangen war, hatte Gelegenheit, einer republikanischen Versammlung beizuwohnen. Die Reden, die er zu hören bekam, empörten sein loyales piemontesisches Herz. Er hielt es für seine Pflicht, die hier ausgesprochenen Ansichten zu bekämpfen. Nicht ohne Herzklopfen erbat er das Wort. Es war seine erste politische Rede. Sie machte nur wenig Eindruck. Die Gesellschaft hatte keine Sympathie für monarchische Gesinnungen. Schon nach wenigen Augenblicken wurde der junge Redner durch lärmendes Geschrei und Pfeifen unterbrochen; es entstand ein furchtbarer Tumult, und Sella fand es nicht gerathen, die Controverse wieder aufzunehmen. Die Erlebnisse dieses Abends waren wenig geeignet, grosse Hoffnungen für den Erfolg der italienischen Bewegung zu wecken. Entmuthigt kehrte er nach Turin zurück, um mit dem Freunde die Rückreise nach Frankreich anzutreten.

Weiss man ja doch auch, wie schnell sich in jenem Feldzuge das Kriegsglück gewendet hat, wie jeder Versuch, den eisernen Marschall in seinem Bollwerk ernstlich zu beunruhigen, fehlgeschlagen war, wie man den vollendeten Strategen, der sich Tyrol offen gehalten, nicht hatte hindern können, wieder ein schlagfertiges Heer zu sammeln, um schon bald von neuem die Offensive zu ergreifen. Als Radetzky in voller Rüstung aus dem Festungsviereck hervorbrach, war das Schicksal des Feldzugs in wenigen Tagen entschieden. Der Wucht der neugebildeten österreichischen Phalanx zeigte sich die italienische Armee nicht gewachsen. Im März 1848 waren die Piemontesen über den Ticino in die Lombardei eingefallen, im März 1849 standen die Heere des Feldmarschalls Radetzky, nachdem sie denselben Fluss überschritten hatten, auf sardinischem Boden. In der Schlacht von Novara am 23. März waren die ehernen Würfel des Krieges für Italien ungünstig gefallen.

Das Jahr 1848 war wenig angethan zu ernsten Studien in Paris. Der Unterricht in den Schulen wurde oft genug durch politische Ereignisse unterbrochen, und nicht selten wurden die Studirenden, von der Bewegung in der Strasse gefasst, nach ganz anderen Orten als nach der Schule geführt. So war es Sella am 24. Februar ergangen, als er auf dem Wege nach der École des Mines in einen Volks-

haufen gerieth, der in die Tuilerien eindrang; in hastiger Eile wurde er durch die verödeten königlichen Gemächer gedrängt, wobei ihm ein kaum vollendetes Briefchen der Herzogin von Orleans in die Hände fiel, welches ihm, ohne seine Geistesgegenwart, einige Fährlichkeiten hätte bereiten können. Dieser Zustand der Unsicherheit dauerte, wie bekannt, während des Jahres 1848 fast ununterbrochen fort. Bei der Rückkehr der Freunde nach Paris hatte sich der Arbeiterbevölkerung bereits jene erbitterte Stimmung bemächtigt, welche der Juni-Empörung voranging. An den Versuchen der Regierung, die Gemüther zu beruhigen, betheiligten sich auch die Zöglinge der Bergschule, einheimische wie fremde, mit dankenswerthem Eifer. Sella und Giordano sind damals stundenlang auf den Barricaden herumgeklettert, die allseitig aus dem Boden wuchsen, um die Streitbegierigen von dem wahnsinnigen Kampfe, dessen Ausgang nicht zweifelhaft sein konnte, abzumahnen. So kam es, dass Sella schon frühzeitig Augenzeuge mannichfacher und gewaltiger Begebenheiten geworden ist, aus denen sein denkender Geist nicht ermangelte, heilsame Lehren für die Zukunft zu schöpfen, welche dem in politische Bahnen Einlenkenden bald genug zu Statten kommen sollten.

Hier mögen noch einige Angaben über Sella's Lebensgewohnheiten in Paris folgen, die ich den interessanten Mittheilungen seines Busenfreundes Felice Giordano[1]) entnehme.

Quintino bezog von Hause Unterstützungen, wie sie jungen Studenten nur selten zufallen dürften. Gleichwohl lebte er schlicht und sparsam wie sein in dieser Hinsicht minder begünstigter Kamerad. In einfachsten Lebensformen erzogen, verschmähte er Dienstleistungen, die ein Anderer in seiner Stellung für unerlässlich gehalten hätte. Dagegen hatte er für alles wahrhaft Nützliche stets offene Hand. Namentlich war ihm im Interesse der Entwickelung seiner Körperkraft und seiner Körpergewandtheit keine Ausgabe zu gross. In der Heimath hatten sich seine Leibesübungen auf lange Tagemärsche und auf das Erklettern hoher und steiler Berggipfel beschränkt. In Paris waren auf einmal neue Aufgaben an ihn herangetreten. Schon nach kurzer Frist war er ein vortrefflicher Schwimmer und unübertroffener Schütze geworden. Bald hatte ihn auch für's Reiten eine wahre Leidenschaft erfasst, und wie er nun immer bei einer Sache ganz war, so sass er nunmehr in den Ferien von Morgens früh bis Abends spät zu Pferde. An manchen Tagen wurden fünf bis sechs Reitlectionen genommen, die nicht gerade billig waren; das behelligte ihn indess nicht weiter. Dafür hatte er auch die Genugthuung, selbst in Paris als sicherer und verwegener Reiter bekannt zu sein. In einem Pariser Dilettantenclub, welcher damals in einer grossen Reitbahn vor einem geladenen Publicum costümirte

[1]) Felice Giordano. *Boll. Geologico Fas.* 3 e 4 *Marzo-Aprile* 1884.

Ballfeste zu Pferde veranstaltete, war er ein stets willkommener Gast, und manche Quadrille hat unser junger Freund in dieser eleganten Gesellschaft mitgeritten. Es wäre seltsam gewesen, wenn Sella den Tanz verschmäht hätte; gerade das Gegentheil, er hielt ihn für die Ausbildung des menschlichen Körpers unentbehrlich und tanzte daher auch gern, wenn sich Gelegenheit dazu bot.

Sella war ein leidenschaftlicher Verehrer guter Musik; er beklagte oft schmerzlich, dass ihm in jüngeren Jahren keine Gelegenheit geboten worden war, sich einem ernsten Instrumente zu widmen. Da er nicht mehr die nöthige Zeit zu haben glaubte, die Schwierigkeiten des Claviers zu bewältigen, so verfiel er auf das einfachere aber wenig sympathische Melophon. Glücklicherweise kam er von diesem unliebsamen Instrumente zur nicht geringen Genugthuung seiner Freunde und unter dankbarer Anerkennung der Nachbarschaft schon bald wieder ab. Dagegen pflegte er, wenn er sich lange erfolglos an einem Probleme abgequält hatte, überhaupt wenn er geistig abgespannt war, die kleinen neapolitanischen Harfenspieler auf sein Zimmer kommen zu lassen, denen er bald die niedlichsten ihrer Canzoncinen abgelernt hatte.

Noch verdient als eine Errungenschaft des Pariser Aufenthaltes das Freundschaftsverhältniss mit Bartolomeo Gastaldi verzeichnet zu werden. Gastaldi war Advocat gewesen, aber ohne tieferes Interesse für diesen Stand, und hatte daher, sobald es ihm die Verhältnisse erlaubten, seine Stellung aufgegeben. Er war nach Paris gekommen, um die Reihe geologischer Studien zu beginnen, welche später für die Erforschung der piemontesischen Alpen so nützlich geworden sind.

Quintino Sella blieb mit Giordano bis zum Frühling 1851 in Paris. Von Frankreich gingen sie, nachdem sie auf kurze Zeit nach Italien zurückgekehrt waren, nach England, welches gerade in jener Zeit eine ganz besondere Anziehungskraft ausübte. Im Mai des genannten Jahres war in London unter den Auspicien des Prinzen Albert die erste grosse Weltausstellung eröffnet worden. Auf dieser Ausstellung war die Montanindustrie Grossbritanniens sowie verschiedener anderer Länder in ganz hervorragender Weise vertreten, so dass sich gerade für die Studien, mit denen Sella in erster Linie betraut war, ein Material angehäuft fand, wie man wohl annehmen durfte, dass es sobald nicht wieder zusammen kommen werde. Aber ganz abgesehen von den Schätzen an Zeichnungen, Modellen, Mineralien aller Art, welche in fast unübersehbarem Reichthume in den Gallerien des Krystallpalastes aufgelegt waren, gewährte England in jenem Jahre Gelegenheiten für Beobachtung und Belehrung, wie sie sich seitdem vielleicht nicht wieder geboten haben. Es war, als ob das grossartige, man sagt nicht zu viel das märchenhafte Schauspiel im Hyde Park die Herzen

der Menschen geöffnet habe. Individuen und Corporationen wetteiferten mit einander, den aus allen Weltgegenden herbeiströmenden Fremden die Wege zu ebenen. Fabriken, welche sich bisher in ängstliches Geheimniss gehüllt hatten, öffneten plötzlich ihre Thore, und der Wissbegierige gewann in wenigen Tagen Einblicke in industrielle Betriebe, in Fabrikationsmethoden, welche zu erlangen ihn unter anderen Bedingungen Monate gekostet haben würde, wenn er überhaupt sein Ziel erreichte. Quintino Sella liess sich einige Zeit lang froh auf der Woge dieser glücklichen Strömung dahintreiben; er besuchte die Kohlendistricte, die verschiedenen Mittelpunkte der Metallurgie und versäumte auch nicht, wo er konnte, Kenntnisse zu sammeln, welche der heimischen Industrie in Biella zu Gute kommen konnten. Namentlich interessirten ihn die mechanischen Webestühle (*power looms*), welche erst um diese Zeit am Cervo Eingang gefunden hatten, indem die von Pietro Sella eingeführten Maschinen fast ausschliesslich mechanische Vorrichtungen für das Kämmen und Spinnen der Wolle gewesen waren. Bei seiner Rückkehr aus der Provinz nahm Sella noch einen längeren Aufenthalt in London, wo er seine Zeit, ausser in den Gallerien des Ausstellungspalastes, in der herrlichen mineralogischen Sammlung im British Museum, namentlich aber in der Prachthalle des *Museum of practical Geology* in Jermyn Street zubrachte, welches damals gerade unter den Auspicien von Sir Henry de la Beche zu Stande gekommen war.

Während des grösseren Theiles des Jahres 1852 finden wir die jungen Freunde in unserem Vaterlande, wo sie im sagenumwobenen Harz, der sie vor Allem anzog, längere Zeit Quartier nahmen. Felice Giordano hat uns auch von diesem Aufenthalte einige reizende Züge aufbewahrt. Ich lasse meinen Gewährsmann selber sprechen, denn was er sagt, zeigt uns am besten die Lebensweise der beiden Wanderer, und welche Eindrücke sie aus dem herrlichen Gebirgslande mitnahmen!

»Der Harz, theilweise zu Braunschweig, theilweise zu Preussen gehörig, lebt fast ausschliesslich von seinen zahlreichen Bergwerken und von seinen unermesslichen Waldungen. Die Wälder, mit geringen Ausnahmen Staatseigenthum, welche wahre Muster einer geordneten Forstcultur sind, liefern das Holz für die Bergwerke und die Kohle für die Hoh- und Schmelzöfen. Diese Hoh- und Schmelzöfen wurden nun in erster Linie nach allen Richtungen hin mit der grössten Sorgfalt von uns studirt, aber Sella, der den Dingen immer auf den Grund ging, wollte auch die Meilerverkohlung einer eingehenden Prüfung unterwerfen. Zu dem Ende bauten wir uns nun nach eingeholter Erlaubniss mitten im fernen Walde eine Hütte, in welcher wir während des Sommers 1852 zwei Monate lang campirten. Dort lebten wir wie einfache Köhler, wir fällten die uns angewiesenen

Bäume, schnitten das Holz und fuhren es auf Schlitten nach der Stelle, welche wir für unseren Meiler ausersehen hatten. Nun wurde der Meiler geschichtet, gedeckt, angezündet und der Brand mit der grössten Sorgfalt geleitet. Zur Freude der beiden Köhlerdilettanten war die erzielte Kohle eine ganz vortreffliche und konnte mit der von den Köhlern producirten direct nach den königlichen Schmelzereien abgeführt werden.«

»Dieser mehrmonatliche Aufenthalt im Harz war uns aber nicht nur in bergmännischer und metallurgischer Beziehung sondern auch, weil er einen Einblick in das sociale Leben der Bewohner gestattete, in hohem Grade interessant. In dieses Gebirgsland, wo sich Alles um Bergwerke und Wälder dreht, hat die Regierung eine Art von Staatssocialismus eingeführt, insofern sie zum grossen Theil dem Bedürfniss der Bevölkerung Rechnung trägt. Aber diese Fürsorge seitens der Regierung, wenn sie auch wirkliches Elend nahezu ausschliesst, beschneidet denn doch die Flügel der individuellen Freiheit und Selbstthätigkeit viel zu sehr. Man starb dort an der Kleinheit der Interessen und an Langeweile (*si moriva di pochezza e di noja*), und die Berg- und Forstbeamten fragten uns oft genug, ob wir nicht eine erträglichere Stellung in Italien für sie wüssten.«

Von dem Harz begaben sich die Freunde nach den Gruben des Erzgebirges. Für Freiberg i/S., dessen Bergakademie damals neben der École des Mines als die erste bergmännische Lehranstalt galt, war ein längerer Aufenthalt vorgesehen. Aus einer Aeusserung Sella's hatte ich geschlossen, dass er einige Zeit der Freiberger Akademie als Schüler angehört habe; dem ist aber nicht so. Auf meine Bitte haben die HHrn. Prof. Richter und Winkler die Güte gehabt, die Listen der Schule von jener Zeit durchsehen zu lassen. Der Name Sella findet sich nicht in denselben. Ersterer erinnert sich aber deutlich, dass sich Sella mehrere Monate in Freiberg aufgehalten und an mehreren Cursen als Hospitant theilgenommen hat. Hr. Richter schreibt mir überdies, dass er ihm ein Privatissimum im Löthrohrblasen gegeben habe, und lobt die schnellen Fortschritte seines Schülers. Im Uebrigen arbeitete Sella fleissig in den umfassenden Sammlungen der Akademie. Er war schon damals mit seinen Untersuchungen über das Rothgiltigerz beschäftigt, die aber erst später veröffentlicht wurden. Von nicht geringem Einflusse auf seine weitere Entwickelung endlich waren die wissenschaftlichen Beziehungen, welche er während seines Aufenthaltes in Freiberg mit Professor Julius Weisbach anzuknüpfen Gelegenheit fand.

Nachdem die jungen Bergleute noch die für sie interessanten Gegenden Oesterreichs durchwandert hatten und selbst bis Ungarn vorgedrungen waren, kehrten sie am Schluss des Jahres 1852 in ihr Vaterland zurück.

Eine vierjährige Abwesenheit von seiner Heimath hatte den Jüngling zum Manne gereift. Das Leben unter so ausserordentlich wechselnden Bedingungen, der Umgang mit Menschen der verschiedensten Nationalitäten und aus allen Klassen der Gesellschaft hatte seine natürliche Veranlagung für den Verkehr nach allen Seiten hin ausgebildet, es waren ihm bereits jene, ich möchte fast sagen weltmännischen Formen eigen, welche seinem Auftreten Anderen gegenüber eine solche Ueberlegenheit gaben. Dabei hatte er sich die Sprachen der Länder, in denen er gelebt hatte, vollständig zu eigen gemacht. Er sprach fliessend deutsch und englisch, des Französischen nicht zu gedenken. Nur das Ungarische hatte er nicht bewältigt. »Ich half mir dort«, erzählt er, »hinreichend mit dem Lateinischen durch.«

Aus dem Auslande zurückgekehrt, hätte Sella nun eigentlich die gewöhnliche Laufbahn des Bergingenieurs einschlagen sollen; allein im Hinblick auf seine entschiedene Vorliebe für gelehrte Studien, vielleicht auch, weil gerade kein passender District für ihn vorhanden war, wurde er alsbald an Stelle des berühmten Professors Giulio, desselben, der ihn dem Minister Des Ambrois empfohlen hatte, zum Professor der angewandten Geometrie an dem Istituto tecnico in Turin ernannt. Für die gedeihliche Entfaltung seines Unterrichtes in dieser Stellung war Sella ganz eigentlich durch den Aufenthalt in Freiberg und zumal durch den persönlichen Verkehr mit Prof. Julius Weisbach aufs glücklichste vorbereitet; auch ermangelte er nicht, noch frisch unter dem Einflusse der Freiberger Studien, den Unterricht im axonometrischen Zeichnen ebenso durchschlagend wie eigenartig umzugestalten. Auf die bahnbrechende Wirksamkeit Sella's auf diesem Gebiete will ich hier nicht eingehen, da sich am Schlusse bei einem Ueberblick über die wissenschaftlichen Arbeiten des Mannes Gelegenheit bieten wird, seine Thätigkeit auch in dieser Richtung näher in's Auge zu fassen.

In jene Zeit fällt ein freudiges Ereigniss in dem Leben unseres Freundes. Der junge Professor hatte das Herz seiner liebenswürdigen Cousine Clotilde Rey gewonnen; schon nach kurzer Frist schloss er mit ihr den Bund der glücklichsten Ehe, welcher vier Söhne und zwei Töchter entsprossen sind.

Im weiteren Verfolge von Sella's Laufbahn stossen wir nun auf zahlreiche Ernennungen. Schon im Jahre 1853 hatte er die Stellung eines »Professore sostituto« der Mathematik an der Universität Turin übernommen, ohne aber sein Amt am Istituto tecnico aufzugeben. Gleichzeitig war er interimistisch mit der Verwaltung des Bergamts Savoyen betraut gewesen. Zu Anfang 1856 wurde ihm, unbeschadet seiner Stellungen im Unterricht, die Administration des Bergamtes Turin und zeitweise auch des Bergamtes Cuneo übertragen, bei welcher Gelegenheit er zum Bergingenieur 2. Classe ernannt wurde,

eine Beförderung, der eine zweite, die zum Bergingenieur 1. Classe, fast auf dem Fusse folgte.

Unter Sella's eifriger Mitwirkung kam 1859 die lange geplante Umgestaltung des Istituto tecnico in die heutige Ingenieurschule (*Scuola d' applicazione per gl' ingegneri*) zu Stande. Seinem Einflusse war es überdies zu danken, dass derselben das prachtvolle Castello del Valentino in Turin als Wohnstätte angewiesen wurde. Im Jahre 1860 übernahm Sella die mineralogische Professur an dieser Schule, indem er gleichzeitig seine herrliche Mineraliensammlung durch Schenkung in ihren Besitz übergehen liess. Der Werth dieser Sammlung, welche reich an höchst seltenen Exemplaren ist, wurde damals auf wenigstens 25 000 Lire geschätzt. Ihr wissenschaftlicher Werth ist aber ein ungleich höherer, denn viele der in ihr enthaltenen Mineralien sind von ihm selber sorgfältig studirt und illustrirt worden. In Folge dieser liberalen Schenkung ist das mineralogische Museum im Valentino weitaus die reichhältigste und umfangreichste Sammlung in Italien geworden.

Die Professur an der Ingenieurschule hat Sella nur etwa ein Jahr bekleidet. Andere Aufgaben waren mittlerweile an ihn herangetreten, welche der Weiterführung seiner Lehrthätigkeit überhaupt eine Grenze setzten.

Zu der hier geschilderten regelmässigen amtlichen Thätigkeit unseres Freundes kamen mehrfach besondere Aufträge der Regierung hinzu, welche in vielen Fällen einen nicht geringen Kraft- und Zeitaufwand in Anspruch nahmen. Unter diesen sei hier nur der Betheiligung Sella's an den Arbeiten einer von dem Ministerium im Jahre 1857 ernannten Commission gedacht, welcher keine geringere Aufgabe gestellt war, als die Ausführbarkeit eines Tunnels durch den Mont Cenis zu begutachten. Die Ingenieure Grattoni, Grandis und Sommeiller hatten bereits ihren kühnen Plan, den Frejus oder Moncenisio zu durchbohren, um Piemont und Savoyen durch eine 12 Kilometer lange Gallerie mit einander zu verbinden, der Regierung unterbreitet. Aber wie jeder grosse und neue Gedanke, so stiess auch der Vorschlag der italienischen Ingenieure bei Einigen auf Unglauben, bei Anderen auf Spott, bei fast Allen auf heftigen Widerspruch; auch fehlte es begreiflich nicht an Solchen, welche die Unmöglichkeit des Gelingens eines derartigen Unternehmens unzweifelhaft dargethan zu haben glaubten. Es wurden zumal auch die von Sommeiller erdachten Vorrichtungen, mit Hülfe deren Luft, durch Wasserkraft verdichtet, einerseits für den Betrieb der Bohrapparate in der Gallerie, andererseits für Ventilation und Kühlung derselben zur Verwerthung kommen sollte, von Vielen, selbst von anerkannten Fachleuten, für unausführbar gehalten. Unter diesen Umständen konnte die Regierung nicht umhin, eine Prüfungscommission zu ernennen, welche aus dem früheren Minister Des Ambrois, dem bereits mehrfach erwähnten Professor Giulio, dem General Mena-

brea, damaligem Professor der Mechanik an der Universität, heutigem Botschafter Italiens in Paris, dem Professor der angewandten Physik an der Ingenieurschule Dionigi Ruva, dem Professor der Geologie an der Universität Angelo Sismonda, und endlich Quintino Sella bestand. Die Versuche wurden in der Cava di Coscia im ligurischen Apennin nicht weit von Genua ausgeführt, und das Ergebniss derselben war derartig, dass sich die Commission unzweideutig zu Gunsten des Projectes aussprechen konnte. Der Commissionsbericht genügte dem Ministerium, und der Präsident desselben, Graf Cavour, zögerte nicht länger, ein Werk in Angriff zu nehmen, welches in der Entwickelung des Eisenbahnverkehrs eine neue Aera eröffnet hat. Bei dieser Gelegenheit will ich nicht unerwähnt lassen, dass, als zwölf Jahre später dieses Werk vollendet war, Sommeiller sich dankbar der wirksamen Hülfe erinnerte, welche ihm Sella beim Beginne desselben geleistet hatte. Er lud ihn ein, die Gallerie vor dem Falle der letzten Zwischenwand zu besuchen. Sella folgte der Einladung; er zog einen solchen Besuch der unmittelbar darauf folgenden officiellen Eröffnungsfeier vor, da er ihm gestattete, seine Gattin und seine Söhne an dieser interessanten Excursion theilnehmen zu lassen. Als die Gesellschaft die Gallerie besuchte, war die letzte Scheidewand bereits so dünn geworden, dass man jeden Hammerschlag auf der anderen Seite deutlich hörte. Sella hat seinen Freunden oft von diesem Besuche des Mont Cenis-Tunnels erzählt.

Aus dem vorstehend Angedeuteten erhellt, wie vielseitig Sella in diesen Jahren in Anspruch genommen war, und es muss uns daher Wunder nehmen, dass ihm gleichwohl noch Zeit zu umfassenden wissenschaftlichen Forschungen blieb. Gerade aus jener Periode stammen aber, wie wir weiter unten sehen werden, seine schönsten krystallographischen Untersuchungen. Es bedurfte einer Arbeitslust und einer Arbeitskraft, wie sie Sella besass, um eine solche Summe der mannichfaltigsten Aufgaben gleichzeitig mit Erfolg zu bewältigen.

* * *

An dieser Stelle möge dem Verfasser dieses Erinnerungsblattes gestattet sein, sich einen Augenblick in die glückliche Zeit zurückzuversetzen, in welcher er zuerst mit Quintino Sella zusammentraf. Im Herbste 1858 hatte ich in Gemeinschaft mit E. du Bois-Reymond und H. Bence Jones eine Fusswanderung auf den Südabhängen der Alpen unternommen. Wir waren über den Monte Moro nach der Val Anzasca gegangen und dann auf den Bergeshöhen, welche den Orta-See, den Lago Maggiore und den Luganer-See beherrschen, weiter gezogen. Fernere Ziele waren der Comer-See und der Lago d'Iseo. Aber dieser herrliche Plan sollte nicht zur Ausführung kommen. Die Reise-

gefährten wurden, Einer nach dem Anderen, durch Verhältnisse nach der Heimath zurückgerufen, so dass ich zuletzt allein blieb. Meine Ferien waren noch nicht zu Ende, wohl aber die Lust, einsam weiter zu wandern. Unter diesen Umständen kam mir eine liebenswürdige Einladung, die ich von Turin erhalten hatte, höchst erwünscht. Dort lebten zwei Studiengenossen, Michele Peyrone und Ascanio Sobrero, mit denen ich längere Zeit in Liebig's Laboratorium gearbeitet hatte. Dort lehrten an der Universität der Chemiker Raphael Piria, mit dem ich bei den grossen Weltausstellungen in freundschaftlichen Verkehr getreten war, und der Physiker Silvestro Gherardi, bei dem ich während des Winters 1842 in Bologna Vorlesungen gehört hatte. Von den politischen Ereignissen des Jahres 1848 in der Romagna erfasst, war Gherardi schnell in die ersten Reihen der demokratischen Bewegung in Rom getrieben worden und hatte dann, nachdem sich die Franzosen an dem Tiber festgesetzt hatten, als Proscribirter längere Zeit ein unstätes Leben geführt, bis er zunächst in Genua und dann in Turin mit offenen Armen aufgenommen worden war. Ich hatte Gherardi, der mir in Bologna damals ein väterlicher Gönner gewesen war, seit jener Zeit nicht mehr gesehen, war aber mit ihm in dauerndem Briefwechsel geblieben. Er schrieb mir, dass alle meine Bekannten in der Stadt seien, mit Ausnahme Sobrero's, der, auf dem Lande weilend, wohl noch zeitig genug zurückkehren werde. Unter diesen Umständen fiel der Entschluss, den Rest meiner Ferien in Turin zu verleben, nicht schwer. Es war ein beglückender Gedanke, mit den alten Freunden wieder zusammenzutreffen; ich konnte allerdings nicht ahnen, dass sie mir überdies noch einen neuen Freund zuführen würden, dessen Erwerb ich zu den schönsten Gewinnen meines Lebens zähle.

In lebhaftem Verkehr mit den Vorgenannten, insbesondere mit Piria und Gherardi, stand Quintino Sella. Ich wurde schon in den ersten Tagen meines Aufenthaltes in der piemontesischen Hauptstadt mit ihm bekannt.

Darf ich es nun aber heute, nach fast 30 Jahren, noch wagen, die Eindrücke zu schildern, die ich aus dem Verkehr mit diesem herrlichen Menschenkinde in mir aufnahm? Ich will es immerhin versuchen, fühle ich doch, dass die Zeit an diesen Eindrücken spurlos vorübergegangen ist.

Es giebt Bevorzugte, die schon äusserlich so verschwenderisch von der Natur ausgestattet sind, dass sie nur ihres Weges zu wandeln brauchen, um alsbald Aller Augen auf sich zu lenken. Zu den so Bevorzugten gehörte Sella nicht. In einer grossen Versammlung hätte man an ihm vorübergehen können, ohne in ihm einen aussergewöhnlichen Menschen zu vermuthen. Von mittlerer Statur, erschien er in Folge seines schlanken Wuchses vielleicht grösser, als er war; aber Keiner

hätte in diesen fast schmächtigen Gliedern die athletische Körperkraft und die geschmeidige Elasticität vermuthet, welche ihn zu den höchsten Anstrengungen befähigten. Indess auch das blasse Angesicht, von schlichtem braunem Haare und spärlichem Barte umrahmt, wie wohlthuend immer sein Ausdruck, hätte kaum den Schatz von Geistes- und Herzensgaben verrathen, welche sich so glücklich in diesem Manne vereinten. Erst im Verkehr mit Sella, erst wenn man den Wohlklang seiner Stimme gehört hatte, erst wenn man sein Auge im Gespräche sich hatte beleben sehen, kam das Berückende in dieser Persönlichkeit zur vollen Geltung. Wer einmal mit Sella gesprochen hatte, begriff kaum, wie er an solchem Manne hatte vorüber gehen können. Immer und immer wieder fühlte er sich von diesem Antlitz angezogen, unschlüssig, ob er mehr das schöne dunkle Auge bewundern solle, aus welchem unbegrenztes Wohlwollen leuchtete, oder die hochgewölbte, edel geformte Stirn, hinter der, man fühlte es, nur grosse und reine Gedanken wohnten, oder die feingeschnittenen Lippen, über die nur Scherz und fröhliche Laune ihren Weg zu finden schienen, die sich aber, wenn Zweideutigkeit oder Unlauterkeit nahten, zu unerbittlichem Spott und entschlossenem Angriffe zusammenziehen konnten.

Dies das Bild des damals Dreissigjährigen, wie es in meiner Erinnerung fortlebt. Noch hatten nicht fast übermenschliche Arbeit, schwere Sorge und Täuschungen mannichfacher Art in dieses sonnige, von Glück und Jugend strahlende Antlitz ihre Linien eingegraben.

Jedoch, wie gesagt, erst in der Unterredung wurde man sich bewusst, wess Geistes Kind man vor sich hatte. Man konnte nicht lange mit ihm verkehren, ohne die Vielseitigkeit des Mannes zu erkennen. Schon gleich bei der ersten Begegnung war mir diese Vielseitigkeit angedeutet worden, indem ihn einer der Freunde, in scherzhafter Anspielung auf den stolzen Titel des grossen Florentiners, als *Mineralogo, Cristallografo, Ingegnere e Alpinista piemontese* vorstellte. Seine Bekannten pflegten von ihm zu sagen: Von Vielem wisse er Vieles, von Einigem Einiges, von Wenigem Weniges. Er hatte in der That Alles gesehen, Alles gehört, Alles gelesen. Aber die Bescheidenheit des Mannes war doch wieder eine so grosse, dass man sich in der Unterhaltung dieses umfassenden Wissens nur allmählich, oft fast nur zufällig bewusst ward. Man glaubte mit Einem zu sprechen, der sich nach allen Seiten hin unterrichten wolle, und war vielleicht, wenn es sich um einen Gegenstand handelte, den man zu kennen glaubte, schon geneigt, diese Wissbegierde zu befriedigen, um auf einmal, nicht immer frühe genug, die verblüffende Wahrnehmung zu machen, dass man bemüht war, Eulen nach Athen zu tragen.

Unter diesen Umständen war es angezeigt, didaktischen Gelüsten zu entsagen und sich selber belehren zu lassen. Hierzu war nach allen Richtungen hin vielfache Gelegenheit geboten. Vor Allem

waren es die politischen Zeitverhältnisse, welche ausgiebigen Stoff zu lehrreicher Unterredung lieferten.

Schon eilten die Geschicke Italiens unaufhaltsam ihrer Vollendung entgegen. Seit der verhängnissvollen Schlacht von Novara war noch kaum ein Jahrzehend verflossen, und doch war das Königreich Sardinien, welches einzig und allein von allen italienischen Staaten treu an constitutionellen Regierungsformen festgehalten hatte, bereits zu einer angesehenen Macht herangewachsen, zumal nachdem Cavour's hohe Staatskunst für das kleine Land, durch Betheiligung am Krimkriege, wenn auch nur vorübergehend, einen Antheil an den wichtigen Entscheidungen der grossen Politik gewonnen hatte. Die Augen von ganz Italien waren auf das sardische Königreich gerichtet. Von dort musste die Entscheidung kommen. Seit länger als Jahresfrist waren die diplomatischen Beziehungen zwischen Sardinien und Oesterreich abgebrochen; auf beiden Seiten rüstete man offen zum Kriege. Turin glich damals einem Feldlager: Schon mit dem frühesten Morgen dröhnte die Reveille durch die Strassen, welche während des Tages von aufziehenden Truppen nicht leer wurden; bis zum späten Abend rollte der Kanonendonner von den Artillerieschiessstätten auf der Piazza d'Armi her über die Stadt. Meine Freunde machten mich auf die Unzahl von Flüchtlingen aus allen Theilen der Halbinsel aufmerksam, die in den Strassen und auf den Plätzen der Stadt zu sehen waren. »Unter den Arcaden von Turin können Sie heute alle Dialecte von Italien studiren«, sagte man mir. Das Ereigniss des Tages aber war die Zusammenkunft Cavour's mit dem Kaiser Napoleon in Plombières, und um die dort gepflogenen Verhandlungen drehte sich fast ausschliesslich die Unterhaltung. Es liess sich zwar nichts Sicheres erfahren, aber alle Welt war überzeugt, dass man auf die Hülfe Frankreichs in dem bevorstehenden Entscheidungskampfe rechnen durfte.

Dieser Entscheidungskampf — daran zweifelte man nicht mehr — konnte nur unter den Auspicien der Dynastie Savoyen ausgefochten werden. Auch Sella war von dieser Ueberzeugung lebhaft durchdrungen. Aus seinem Munde vernahm ich zuerst das geflügelte Wort eines Fürsten aus diesem Stamme, welches zu jener Zeit von einem Ende der Halbinsel bis zum anderen seinen Weg fand: »*L'Italia essere un carciofo, Casa Savoia doverlo mangiare, foglia a foglia*«.

Victor Emanuel galt schon damals für den Stern und das Schwert Italiens. Mit ihm allein durfte Italien hoffen, Italien zu werden. Meine Freunde hielten viel darauf, dass ich vor meiner Abreise von Turin den »Re Galantuomo« zu sehen bekäme. Es wurden deshalb nicht wenige erfolglose Wege gemacht. Endlich brachte der Zufall, was vergeblich angestrebt worden war. Wir machten einen

Ausflug nach Cuneo; in Moncalieri hielt der Zug, um den König aufzunehmen. Er war im einfachen Jagdanzuge, von zwei Jägern begleitet, welche die Hunde an der Leine führten. In Cuneo stieg die kleine Gesellschaft aus, um sich alsbald, wie man uns sagte, auf die Gemsjagd zu begeben.

Im Allgemeinen fand ich, dass man dem kommenden Sturme mit grosser Zuversicht entgegensah. Nicht ganz ohne Sorge war man jedoch ob der Einmischung republicanischer und socialdemokratischer Elemente. Sella mochte an die bitteren Erfahrungen denken, die er zehn Jahre früher in Paris und Mailand zu machen hatte. »Hier in Turin«, sagte er, »haben wir allerdings von diesen Elementen nichts zu befürchten. Die verschiedenen Klassen leben bei uns in einem eigenthümlichen gesellschaftlichen Verbande, den man wohl als Haussocialismus bezeichnen könnte. Es ist Ihnen gewiss aufgefallen, dass es eigentliche Armenquartiere bei uns kaum giebt. Arm und Reich wohnen hier unter demselben Dache. Betrachten Sie sich einmal so ein grosses schönes Turiner Haus. Unten im Erdgeschosse wohnt ein Schneider oder Schuster, daneben ist vielleicht noch für eine Specereihandlung Raum geblieben; dann kommt der erste Stock mit seinen palatialen Räumen, in denen ein Conte X oder ein Bankier Y seine Behausung hat; den zweiten Stock bewohnen Professorsleute wie Sie und ich; der dritte Stock enthält schon zwei Quartiere, sie sind im Besitze von Kleinbeamten der Municipalität oder der Ministerien. Es ist indessen auch noch ein vierter Stock vorhanden. Wer und wie viele dort campiren, wäre allerdings schwer zu sagen. Aber man kennt sich doch im Hause, wozu wäre denn die grosse gemeinschaftliche Treppe da, auf der sich die ganze Hausgenossenschaft alltäglich — wie viele Male! — begegnet? Ein eigentlicher Verkehr zwischen Familien aus so verschiedenen Lebenskreisen ist begreiflich nicht denkbar. Aber man grüsst sich, man erkundigt sich nach dem Ergehen auf der Treppe. Dafür, dass man nicht ganz fremd einander gegenüber stehe, sorgen schon die Kinder. In dem Hause, welches ich bewohne, kenne ich das ganze kleine Volk beim Namen. Sie sollten sehen, wie die Jungen springen, wenn ich sie mit einem Auftrage in die Stadt schicke, und wie die Mädchen — von der kleinen Contessina an bis zu den Krausköpfen des *ultimo piano* — knixen, wenn sie mir auf der Treppe begegnen! Sie wissen aber auch, dass sie einen guten Freund an mir haben. Eigentliches Elend kommt in einem so bewohnten Hause nicht vor. Wenn da oben Jemand ernstlich krank wird, man erfährt es schon, und da fehlt es denn nicht an kräftiger Nahrung, guter Pflege und, wenn es Noth thut, an freundlichem Zuspruch. Die Frauen aus den unteren Stockwerken, die unter den gewöhnlichen Lebensbedingungen nur selten miteinander

in Berührung kommen, reichen sich bei der Krankenpflege unter dem Dache die Hände. — So lange sich solche Zustände erhalten, werden uns die Socialdemokraten in Turin nicht viel zu schaffen machen.«

Es waren aber keineswegs ausschliesslich politische und sociale Fragen, welche in unserer Unterhaltung zur Erörterung kamen. Bei seinem ausgesprochenen Enthusiasmus für das Hochgebirge und angesichts der herrlichen Alpenferne, welche uns bei unseren Spaziergängen fortdauernd vor Augen stand, wäre es seltsam gewesen, wenn wir nicht bald auf sein Lieblingsthema gekommen wären. Allerdings hatte mich einer meiner Freunde, den ich indess im Verdacht habe, dass er kein Held im Bergsteigen war, halb im Scherz, halb im Ernst, gewarnt, dieses Kapitel anzuschlagen. Ich muss jedoch sagen, dass es mir der grösste Genuss war, ihn von seinen Alpenfahrten erzählen zu hören. Bei diesen Mittheilungen war von ihm selber, obwohl er damals bereits die schwierigsten und gefährlichsten Gipfel der Alpen erstiegen hatte, niemals die Rede, wohl aber schilderte er mit glühender Beredsamkeit die Eindrücke, welche der Anblick der Natur von diesem erhabenen Standpunkte aus in ihm zurückgelassen hatte. Wenn man ihn hörte, so fühlte man, dass diese Begeisterung für das Hochgebirge nichts Gemachtes sondern etwas Gewordenes war, ein Cultus, der sich bei ihm von Kindesbeinen an ausgebildet hatte. Es waren zumal die weiteren Ausflüge von dem heimathlichen Biella aus in die Thäler und auf die Höhen der Monte Rosa-Kette, deren er gern gedachte. Nicht selten erging er sich aber auch in Plänen für die Zukunft. Wer Turin besucht hat, erinnert sich, wie dort köstliche Einblicke in die herrlichsten Gebirgslandschaften für die nüchterne Eintönigkeit der geradlinigen Strassen einen glücklichen Ersatz bieten. In allen Strassen, die von Nordost nach Südwest laufen, erscheint am südwestlichen Ende als Schlussbild die majestätische Pyramide des Monte Viso, dessen grosse Umrisse bei Allen, die ihn geschaut, dem Gedächtnisse unauslöschlich eingeprägt sind. Wie oft, wenn wir bei unseren Gängen durch die Stadt in eine solche Strasse einbogen, waren Sella's Blicke nach dem Monte Viso gerichtet! »Dort«, rief er aus, »sehen Sie das Ziel meiner ehrgeizigen Träume. Jenen Gipfel, den noch kein menschlicher Fuss betreten hat, hoffe ich zu erreichen!«

Vor der Hand gab es jedoch auch andere, näher liegende Ziele für Sella's Ehrgeiz. Weit mehr noch als alpine Sehnsucht erfüllten ihn krystallographische Gelüste. Seit lange gehörte er zu den Hervorragenden unter den Krystallkundigen. Wie schon bemerkt, waren damals einige seiner schönsten Untersuchungen bereits veröffentlicht; andere waren in vollem Gange. Wenn man bedenkt, was ihm sonst noch Alles auf den Schultern lag, man hätte glauben sollen, er wäre mit dem, was er in der Hand hatte, zufrieden gewesen. Aber unser Freund befand sich in dem glücklichen Alter, welchem die Arbeitskraft wie ein

unerschöpfliches Capital erscheint. Er glaubte noch mehr, noch viel mehr bewältigen zu können. In letzter Zeit hatte er sich viel mit den Reiset'schen und Peyrone'schen Platinbasen beschäftigt, und da war ihm in den Sinn gekommen, dass auch das Triäthylphosphin, das wir, Cahours und ich, kurz zuvor bearbeitet hatten, krystallographisches Material liefern könne. Doch auch andere Körper erschienen ihm erwünscht. »Schicken Sie mir Alles, was in Ihrem Laboratorium krystallisirt. Je grösser die Zahl der Verbindungen, je verschiedener ihre Zusammensetzung, desto besser; noch sind wir nicht über die Zeit hinaus, in welcher auch der kleinste Baustein für die Gestaltung der Wissenschaft willkommen ist.«

Im Verkehr mit den liebenswürdigen Turiner Freunden waren die Tage wie Stunden dahingeflogen. Schon nahte der Abschied. Für den Mont Cenis-Tunnel hatte man, in Folge des Gutachtens Sella's und seiner Collegen, mit den Vorarbeiten eben erst begonnen, an die Fell'sche Bergbahn über den Mont Cenis, welche später einige Jahre lang den Verkehr besorgte, dachte man noch nicht, selbst die Eisenbahn bis Susa war noch nicht fertig. Man reiste mit der Diligence und traf erst in St. Jean-de-Maurienne auf der anderen Seite wieder auf die Bahn. Wir verlebten den letzten Abend bei Gherardi; die kleine Gesellschaft wollte es sich nicht nehmen lassen, mich nach der Post zu begleiten. Schweigend schritten wir durch die öden Strassen der Stadt. Das Abschiednehmen nach so glücklich verlebter Zeit hat etwas Bedrückendes; habe ich denn doch auch zwei von Denen, die mir damals so freundlich Lebewohl sagten, Piria und Peyrone, nicht mehr wieder gesehen! Der Letzte, von dem ich mich an jenem Abend trennte, war Quintino Sella. Er hatte mich unterwegs wiederholt an mein Versprechen erinnert, ihm Krystalle zu schicken. Schon hatte der Postillon in die Pferde gehauen, als er nochmals an den Schlag herantrat: »*Vi raccomando il mio goniometro*« waren die Abschiedsworte, die er mir zurief.

Ein günstiges Geschick hat es so gefügt, dass mir diese Empfehlung schon nach kurzer Frist lebhaft im Gedächtnisse aufgefrischt wurde. Da sich die tertiären Alkylphosphine mit Hülfe der Zinkalkyle, welche Frankland's klassische Arbeiten nicht lange zuvor in die Wissenschaft eingeführt hatten, leicht gewinnen lassen, so nahm ich, nach London zurückgekehrt, sehr bald die Untersuchung der Phosphorbasen wieder auf. Zunächst wurde die Wechselwirkung zwischen Triäthylphosphin und Aethylenbromid studirt, deren Ergebnisse zu neuen Versuchen nach den verschiedensten Richtungen führten. Man erhielt Diphosphonium-, Phosammonium-, Phosarsoniumverbindungen von fast beängstigender Mannichfaltigkeit. Und — ich denke mit Vergnügen an diese Zeit zurück — Alles krystallisirte, besonders waren die Platinsalze der neuen Basen meist durch ihre Krystalli-

sationsfähigkeit ausgezeichnet. Dass ich alsbald meines neuen Freundes in Turin gedachte, braucht nicht gesagt zu werden.

Und nun entspann sich eine lebhafte Correspondenz. Um möglichst gute Krystalle zu erhalten, wurde in ziemlich grossem Maassstabe gearbeitet. Was irgendwie brauchbar erschien, wurde sorgfältig in ein Kistchen verpackt, welches alsdann seinen Weg nach Turin nahm. Nach zwei, höchstens drei Wochen kam dasselbe mit den nicht verbrauchten Krystallen zurück, denen gewöhnlich die schöne, von Sella's Hand herrührende Zeichnung mit dem Detail der Messungen beilag. In der Regel hatte sich dann bereits das Material für eine zweite Sendung angesammelt. Auf diese Weise sind die zahlreichen krystallographischen Bestimmungen entstanden, welche in meinen Abhandlungen: *Contributions towards the History of the Phosphorus Bases* in den »Philosophical Transactions« der Beschreibung der einzelnen Substanzen beigefügt sind, und welche Sella etwas später in den »Memorie« der Turiner Akademie gesammelt veröffentlicht hat. Es sind nicht weniger als 22 verschiedene chemische Verbindungen, deren Krystalle genau gemessen und in den meisten Fällen auch optisch erforscht worden sind. Diese Untersuchungen, welche sich über das Jahr 1859 und einen Theil von 1860 erstrecken, kamen in letzterem Jahre zu einem etwas abrupten Abschlusse, den ich berichten muss, da er den liebenswürdigen Humor meines Krystallographen in vollem Lichte erscheinen lässt. Das Krystallkistchen, welches, ich weiss nicht wie viele Male, zwischen London und Turin richtig hin- und hergelaufen war, schien plötzlich verloren gegangen; Briefe, in denen ich um Aufklärung bat, blieben unbeantwortet. Es war um so auffallender, als die letzte Sendung einige besonders schöne Krystalle enthalten hatte. Dringende Bitten halfen nichts, aber auch ein etwas vorwurfsvoller Ton, den ich nicht umhin konnte anzuschlagen, übte keine Wirkung. Endlich nach langem Harren erhielt ich eines Morgens Brief und Kistchen. Ich hätte, schrieb Sella, vollkommen Recht, ärgerlich auf ihn zu sein. Aber er sei unschuldig. Er habe das Unglück gehabt, in das Ministerium treten zu müssen. Er wisse nicht, wo ihm der Kopf stehe! Schon seit Wochen habe er keinen Krystall mehr angerührt. Sein Goniometer sei mit Staub bedeckt: »*Il mio goniometro sta coperto di polvere.*« Es sei in nächster Zeit kaum Aussicht vorhanden, dass er sich wieder mit Krystallographie beschäftigen könne, und er schicke mir deshalb die Krystalle zurück. »Werden Ihnen«, lautete der Schluss, »die unvermeidlichen Heiligen einigen Trost gewähren?«

Es war eine grosse Enttäuschung, denn die Abhandlung, für welche die Messungen bestimmt waren, befand sich schon in den Händen des Druckers. Völlig unverständlich erschien mir, was es mit den »unvermeidlichen Heiligen« für eine Bewandniss habe. Dies sollte indessen bald klar werden. Als ich das Kistchen öffnete, fand ich,

dass mein Freund, um mir sofort einen Beweis seiner neuen Machtvollkommenheit zu geben, den Krystallen noch ein kleines Etui beigepackt hatte, welches das Kreuz des Mauritius- und Lazarusordens enthielt. Dieser Orden, so erfuhr ich alsbald von Kundigen, wird in Italien mit nicht karger Hand gegeben, und St. Mauritius und St. Lazarus heissen desshalb die unvermeidlichen Heiligen *(i Santi inevitabili)*. Dem Verfasser dieser Skizze aber ging bei dieser Gelegenheit ein Licht auf; er wusste jetzt, auf welche Weise man zu einem Orden kommen kann.

Sella hatte in den Briefen nur von einer Unterbrechung seiner krystallographischen Arbeiten, welche er über kurz oder lang wieder aufzunehmen beabsichtige, gesprochen. Der Gedanke, von der Wissenschaft allen Ernstes Abschied zu nehmen, schien ihm unerträglich. Auch haben wir nachträglich noch mehrfach über die Krystallform verschiedener Substanzen brieflich verkehrt, aber Sella war nicht der Mann irgend etwas halb zu thun. Diese späteren Anläufe haben denn auch zu keinen bemerkenswerthen Ergebnissen geführt. Nur einige bereits nahezu vollendete Bestimmungen hat Sella noch, als ich ihn im nächsten Jahre in Turin besuchte, fertig gestellt. Eine grössere Anzahl von Körpern, welche dieser Gruppe angehören, darunter einige, welche durch die Leichtigkeit, mit der sie krystallisiren, ausgezeichnet sind, harrt noch der Bestimmung; es wollte Keiner die von einem Anderen begonnene Arbeit fortsetzen, und erst heute, nach Verlauf von einem Vierteljahrhundert, ist dieses Gedächtnissblatt Veranlassung geworden, dass die lange unterbrochene Untersuchung weitergeführt werden wird. Ein junger, begeisterter Fachgenosse Sella's, Hr. Dr. Andreas Fock, der mir bei Sichtung und Anordnung des umfangreichen krystallographischen Materials höchst dankenswerthe Hülfe geleistet hat, wird in der Kürze dieses Studium wieder aufnehmen und weiter fortsetzen.

* * *

Das Einlenken in neue Lebensbahnen, welches die krystallographischen Arbeiten über die Phosphorbasen zu einem vorzeitigen Abschlusse brachte, hat auf alle übrigen Forschungen, mit denen Sella beschäftigt war, eine ähnliche Wirkung geübt; mehrere derselben sind Fragmente geblieben. Nur in wenigen Fällen sind in späteren Jahren den früheren Untersuchungen noch ergänzende Beobachtungen hinzugefügt oder noch ganz neue Forschungen begonnen worden. Die Kräfte des Mannes waren eben für andere Ziele in Anspruch genommen. Können wir diesen Zielen unsere Theilnahme versagen? Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass eine eingehende Würdigung der politischen und staatsmännischen Laufbahn Sella's ebenso sehr über die Grenzen dieser Skizze als über das Können ihres

Verfassers hinausgeht; allein es würden dem Erinnerungskranze, den wir dem Dahingeschiedenen widmen, die schönsten Blüthen fehlen, wollten wir nicht versuchen, von diesem wichtigsten Theile seiner Lebensarbeit an dieser Stelle, wenn auch nur in dürftigem Umrisse, ein Bild zu geben.

Jenseits der Alpen, weit mehr als wie bei uns, führt der Weg zu den höchsten Stellungen in der Magistratur und Verwaltung über die Bänke des Parlaments. Wenn wir daher unsern Freund im Anfange des Jahres 1860 sich um ein Mandat für das subalpine Parlament bewerben sehen, so könnte es scheinen, als ob ihn ehrgeizige Motive zu diesem Schritte veranlasst hätten. Nichts lag ihm ferner; was ihn in die politische Arena trieb, war die Vaterlandsliebe. Auf dem Wege zur Einheit hatte Italien bereits gewaltige Schritte gethan. Im Bunde mit den Waffen Frankreichs hatte es Oesterreich bis an die Minciolinie zurückgedrängt; die grossherzogliche Regierung in Florenz hatte der Bewegung des Volkes bereits weichen müssen; auch der Norden des Kirchenstaates hatte sich schon von dem päpstlichen Stuhle losgesagt. In dem Carignano-Palaste tagten neben den sardinischen Abgeordneten die Deputirten der Lombardei, Toscana's und der Aemilia. Gleichzeitig aber wurden der gedeihlichen Weiterentwickelung der italienischen Einheit von den subversiven Parteien grosse Schwierigkeiten bereitet. Damals war jeder Zuwachs von entschieden monarchischer Gesinnung für das Parlament von durchschlagender Bedeutung. Es war diese Ueberzeugung, in welcher sich unser Freund — allerdings mit schwerem Herzen — entschloss, der Wissenschaft, auf einige Zeit wie er glaubte, Lebewohl zu sagen, um sich dem Dienste seines Vaterlandes zu widmen.

Sella trat als Deputirter für Cossato in das Parlament. Cossato ist ein nicht unwichtiger Flecken an der Ausmündung des Mossothales, welches in dem zu dem genannten Orte gehörigen Wahlbezirke mit einbegriffen ist, so dass Sella also ganz eigentlich sein engeres Heimathland vertrat. Diesem Wahlbezirk ist er während seiner parlamentarischen Laufbahn treu geblieben. Es konnte nicht fehlen, dass, nachdem Sella in weitesten Kreisen bekannt geworden war, die grossen Städte Italiens, wie Mailand, Turin, mit einander wetteiferten, ihn zum Deputirten zu gewinnen. Er wollte sich aber niemals von seinen heimathlichen Wählern trennen.

Die Sitzungsperiode des subalpinen Parlaments war nicht von langer Dauer, aber noch vor Schluss derselben war Sella bereits eine anerkannte politische Persönlichkeit. Schon sein *maiden speech* hatte die allgemeine Aufmerksamkeit auf ihn gelenkt. Die Universität Sassari auf der Insel Sardinien war vor Kurzem aufgehoben worden, da man Zweifel hegen durfte, ob dort die Zahl der Professoren oder der Studenten die grössere sei. Von Seiten der Insel erfolgten grosse An-

strengungen, diesen Beschluss rückgängig zu machen. Bei dieser Gelegenheit ergriff Sella zum ersten Male das Wort, um seine Ansichten, nicht nur über den vorliegenden Fall sondern über das Universitätsstudium im Allgemeinen, auszusprechen. Er entwickelte dieselben mit solcher Klarheit, dass er alsbald das Ohr des Hauses gewonnen hatte. Sein Freund und damaliger College Gaspare Finali[1]), heute Senator des Königreichs, giebt uns ein anschauliches Bild von Sella's Beredsamkeit, wie sie schon damals zur Geltung kam: Schärfe der Beobachtung, umfassende Kenntniss des Gegenstandes, glückliche Wahl der dem Sachverhalt genau entsprechenden Worte, nicht selten von attischem Salze gewürzt, unter allen Umständen ein auf das Praktische gerichteter Sinn, bewundernswerthe Schlagfertigkeit und Schneidigkeit in der Erwiderung. Wie nun derselbe Deputirte, sowie auch ein anderer College Sella's, Desiderato Chiaves[2]), erzählen, war der Ministerpräsident, Graf Cavour, von Sella's Rede ganz erfüllt. »Der verspricht etwas«, sagte er beim Heraustreten aus dem Parlament zu seinen Begleitern, »ein Glück, dass er nicht zur Opposition gehört.« Immer wieder kam er auf den Eindruck zurück, welchen ihm die Rede gemacht hatte. »Ich sage Euch«, wiederholte er mehr als einmal, »wir haben da einen Minister gefunden. Hier habt Ihr ein Beispiel, was Einer durch ernste Studien fertig bringt, ganz einerlei, welchen Gegenstand sie betreffen. Dieser junge Ingenieur ist jedem Ministerposten gewachsen, was für ein Portefeuille man ihm in die Hand gäbe.«

Graf de Launay, der italienische Botschafter in Berlin, versichert den Verfasser dieser Skizze, dass Cavour bald darauf unserem Freunde eine Ministerstellung angeboten habe, die aber von Sella aus Bescheidenheit abgelehnt worden sei. Thatsache ist, dass derselbe eine Zeit lang mit dem wichtigen Amte eines Generalsecretärs des Unterrichtsministeriums betraut gewesen ist.

Es war dem Grafen Cavour leider nicht vergönnt, die junge Kraft, der er ein so glänzendes Prognostikon gestellt hatte, noch selber zu erproben. Schon nach kurzer Frist wurde der grosse Staatsmann in der Blüthe der Jahre seinem Vaterlande durch den Tod entrissen. Aber Cavour's Prophetenworte waren nicht umsonst erklungen.

Bereits unter einem seiner nächsten Nachfolger sollten sie in Erfüllung gehen. Nach einem kurzlebigen Ministerium Ricasoli ergriff Ratazzi am 3. März des Jahres 1862 die Zügel der Regierung.

---

[1]) Gaspare Finali: *In onore di Quintino Sella, Discorso pronunziato a Camerino.*

[2]) Desiderato Chiaves: *Quintino Sella, Discorso pronunziato a Torino.*

Der neue Ministerpräsident zögerte keinen Augenblick, Sella die Finanzen anzubieten. Nicht ohne langen und schweren Kampf — denn er sah klar, welche Bürde er sich auflud, und dass er fortan auf jeden weiteren wissenschaftlichen Ruhm verzichten müsse — entschloss sich der, dem so grosses Vertrauen entgegengebracht wurde, das ihm angetragene Amt zu übernehmen.

Sella's Ernennung erregte in der Presse einen Sturm erbitterter und — man konnte nicht leugnen — auf den ersten Blick fast berechtigt erscheinender Widerrede. Jedermann wisse, dass Cavour während vieler Jahre vergeblich versucht habe, die Einnahmen und Ausgaben des kleinen Königreichs Sardinien in's Gleichgewicht zu bringen, und nun wolle man die Riesenaufgabe, die Finanzen von ganz Italien zu ordnen, in die Hände eines vierunddreissigjährigen Professors legen, der vielleicht ein ganz guter Rechner sein möge, aber sicherlich von der Finanzwirthschaft weniger verstehe als der gewöhnlichste Steuerbeamte. Ja, wenn es noch das Unterrichtsministerium gewesen wäre, das hätte man sich schon eher gefallen lassen; hätten ja doch in diesem Falle die wissenschaftlichen Verdienste Sella's, die man nicht bestreiten wolle, einige Aussicht auf Erfolg geboten. Aber einen jungen Professor der Mathematik und Mineralogie zum Finanzminister machen — *incredibile!*

In der That war die Aufgabe, die Sella übernahm, eine solche, dass auch der erfahrenste, der gewiegteste Finanzmann nicht ohne Bangen an sie herangetreten wäre. Eine Hauptquelle der Beängstigung war die völlige Unsicherheit, in der man sich befand. Man wusste, dass ein enormes Deficit vorhanden war, aber man hatte keine Ahnung, auf welche Summe es sich in Wirklichkeit beziffere. Wohl hatte Sella's Vorgänger bereits neben dem Budget des Königreichs Sardinien die Finanzen der Lombardei, der Aemilia und Toscana's in's Auge zu fassen gehabt. Heute aber war die Sachlage eine andere geworden. Binnen Jahresfrist hatte sich die grosse Epopöe der Wiedergeburt Italiens abgespielt, welche mit Garibaldi's Landung in Marsala anfing und mit seinen Siegen am Volturno endigte. Dank seiner heldenmüthigen Tapferkeit waren Neapel und Sicilien für Italien gewonnen. Noch vor Abschluss des Jahres hatten die italienischen Waffen auch Umbrien und die Marken dem neuen Staatsgebäude eingefügt. Am 17. März des Jahres 1861 war Victor Emanuel als König des vereinigten Italiens proclamirt worden. Allein alle diese herrlichen Provinzen, aus denen das neue Königreich entstanden war, hatten eine jede ihr Deficit mit in den Staatshaushalt hineingebracht. Wie hoch mochte sich die Summe aller dieser Deficits belaufen? Zum ersten Male — dies war alsbald die Sorge, welche an den neuen Finanzminister herantrat — sollte ein Etat für den Gesammthaushalt des geeinigten Landes aufgestellt werden.

Man kann sich denken, welche herculische Arbeit erforderlich war, um zu auch nur einigermaassen vertrauenswürdigen Zahlen zu gelangen. Die einzelnen Provinzen, aus denen das Reich bestand, waren zwar politisch verbunden, allein sie wurden noch immer nach den verschiedensten Gesetzen verwaltet, namentlich war das System der Besteuerung überall, nicht nur in den Provinzen sondern selbst in Theilen dieser Provinzen, ein völlig verschiedenes. Einnahme und Ausgabe musste für einen jeden der alten Staaten nach den für eine Reihe von Jahren oft sehr unvollkommen vorliegenden Registern berechnet werden. Alle diese Rechnungen hatten eine mehrfache Controlle zu bestehen; Sella liess keine wichtige Zahl gelten, die er nicht selber verificirt hatte. Finali, der seinem Freunde treu zur Seite stand, erzählt uns, dass ihm bei diesen Feststellungen ein Recheninstrument — *il regolo calcolatore* — über welches er schon 1859 eine kleine Schrift[1]) veröffentlicht hatte, und das er immer in der Tasche führte, vortreffliche Dienste geleistet habe. Nach wochenlanger Arbeit, während er sich kaum die nöthige Nachtruhe gegönnt hatte, gelangte er zu Zahlen, deren Annäherung an die Wahrheit er verbürgen zu können glaubte. Nach diesen bezifferte sich die Einnahme für 1862 auf 479 Millionen Lire, das Deficit auf 446 Millionen.

Auf eine solche verzweifelte Finanzlage waren selbst die ärgsten Pessimisten nicht vorbereitet gewesen. Der Staatsbankerott und mit ihm der Untergang des eben erst noch, nach so vielen Schmerzen, geeinigten Italiens schien unvermeidlich. Eine tiefe Niedergeschlagenheit hatte sich bei Veröffentlichung dieser Zahlen aller Schichten der Gesellschaft bemächtigt. Aber Quintino Sella verzagte nicht, er hatte es unternommen, das Staatsschiff durch diese Brandung hindurch zu

---

[1]) Die kleine Schrift ist in Deutschland wenig bekannt geworden, auch dem Verfasser dieser Skizze ist sie im Original nicht zu Gesicht gekommen. Er verdankt aber der Güte des Hrn. G. Finali eine französische Uebersetzung derselben, welche unter dem Titel:

Théorie et Pratique de la règle à calcul par Quintino Sella. Traduit de l'Italien par G. Montefiore Levi

in Paris und Lüttich erschienen ist.

Die Theorie und Anwendung des mit dem Namen *Regolo calcolatore* bezeichneten Recheninstruments, welches auf Grund der Napier'schen Erfindung der Logarithmen bald nachher von Gunter in London construirt wurde und bei uns als »Rechenschieber«, in Frankreich als »*règle (échelle) logarithmique*« oder auch einfach als *règle à calcul* bezeichnet wird, hat Sella in dem obigen, für Laien bestimmten, nur die Kenntniss der Elementar-Arithmetik voraussetzenden Werkchen in meisterhafter Weise kurz, fasslich und vollständig auseinandergesetzt und sich damit das Verdienst erworben, den Gebrauch des nützlichen Instruments — namentlich in Italien — in weiteren Kreisen verbreitet zu haben.

steuern, und seines Wahlspruchs eingedenk: *Volere è potere*, legte er alsbald muthig Hand an's Werk.

Die erste Operation, welche Sella als Finanzminister ausführte, war ein Schnitt in's eigene Fleisch. Er verweigerte die Mittel zur Ausführung der nur wenige Monate vorher von ihm selber geplanten geologischen Karte von Italien.

Schon in der Mitte des Jahres 1861 waren auf Veranlassung Cordova's, des damaligen Ministers des Ackerbaues und des Handels, die italienischen Geologen in Florenz zusammengetreten, um die Zweckmässigkeit einer solchen Karte in Erwägung zu ziehen. In einem von Prof. Capellini in Bologna erstatteten Berichte hatten sich dieselben auf's Wärmste für den von dem Minister angeregten Gedanken ausgesprochen. Auf diese Meinungsäusserung hin war Sella von Cordova zu einer längeren Reise nach dem Auslande veranlasst worden, um die verschiedenen geologischen Institute zu besuchen und die nothwendigen Vorstudien zu machen. Sella's umfassende Berichterstattung erfolgte kurz nach seiner Rückkehr, so dass schon am 10. December desselben Jahres ein königl. Decret die Herstellung einer geologischen Karte Italiens verfügen und das königl. Corps der Bergingenieure, wenn nöthig unter Mitwirkung anderer Kräfte, mit der Ausführung derselben betrauen konnte. Bei dem lebendigen Interesse, welches der Minister Cordova der Sache entgegenbrachte, kam die Angelegenheit schnell in Fluss. Schon war dem Unternehmen eine jährliche Subvention von 100 000 Lire zugesichert, schon hatte man in dem Castello del Valentino in Turin die nöthigen Räume für das Centralbureau gewonnen; es fehlte nur noch die Bestallung des obersten Leiters, als derjenige, welcher der Natur der Sache nach für diese Stellung in Aussicht genommen war, in das Finanzministerium eintrat. Der erste Schritt des neuen Finanzministers — er that ihn mit blutendem Herzen, aber ohne Zögern — war der, die Subvention für die Herstellung der Karte zurückzuziehen. »Mit einem Deficit von fünfhundert Millionen«, sagte er, »beginnt man keine geologische Karte«. Von den Geologen ist dieser Schritt begreiflich schmerzlich beklagt worden. Der Feuereifer für die Sache war auf Jahre hin erkaltet, und es hat grosse und lange Anstrengungen gekostet, bis es endlich gelang, die Angelegenheit von Neuem in Gang zu bringen. Es war eine grosse Genugthuung für Sella, dass er als Minister im Jahre 1873 ein königl. Decret, die Wiederaufnahme der geologischen Karte anordnend, erwirken konnte. Unglücklicherweise hatte sich Giordano, der als General-Inspector des Corps der Bergingenieure in erster Linie für die Lösung der Aufgabe berufen war, des ewigen Wartens müde, inzwischen auf eine Reise um die Welt begeben. Und als er, 1877 zurückgekehrt, endlich Hand anlegen konnte, erwiesen sich die zur Verfügung stehenden Mittel für eine schnelle Förderung des grossen Unter-

nehmens nicht ausreichend. Nichtsdestoweniger sind bereits, — so wird uns von Fachmännern versichert, — höchst erfreuliche Fortschritte zu verzeichnen, und es steht zu hoffen, dass es Felice Giordano, dem die Geologen Italiens arbeitsfreudig zur Seite stehen, vergönnt sein wird, das vor mehr als zwanzig Jahren von seinem Freunde Quintino Sella geplante, dann aber aus Vaterlandsliebe wieder aufgegebene Werk in nicht allzuferner Zeit ruhmreich zu Ende zu führen.

Wenn die Bewältigung eines der Jahreseinnahme des Staates fast gleichkommenden Deficits schon an und für sich den Muth und die Kraft eines Finanzministers in vollem Maasse beansprucht, so stand Sella dieser Aufgabe überdies unter ganz besonders ungünstigen Bedingungen gegenüber. Um ein Deficit aus der Welt zu schaffen, giebt es zwei Wege: man kann einerseits die Ausgaben des Staates zu verringern, andererseits seine Einnahmen zu erhöhen suchen. Sella stand nur der letztere Weg offen. In einem Augenblicke, in welchem so viele heterogene Staaten mit einander zu verschmelzen waren, konnte von einer Einschränkung der Ausgaben nicht die Rede sein. Um den neugebildeten Staat zu schützen, mussten Heer und Flotte eher vermehrt als vermindert werden. Es liess sich also nicht bezweifeln, dass sich die Ausgaben in den nächsten Jahren wesentlich vergrössern würden, und es mussten somit neue Hülfsquellen geschaffen werden. Zu dem Ende wurden alsbald Salz, Tabak und verschiedene andere Nahrungs- und Genussmittel mit höheren Abgaben belastet; weit grössere Hoffnungen aber setzte Sella auf die Veräusserung der Staatsgüter und auf die Ueberlassung der Staatseisenbahnen an Actiengesellschaften, indem er auf diese Weise das Privatinteresse für die Förderung der Staatsinteressen in Anspruch zu nehmen gedachte. Aber noch ehe so grosse Maassnahmen in Ausführung gebracht werden konnten, war das Ministerium Ratazzi bereits gefallen (Dec. 8. 1862). Die Ungeduld der Garibaldianer, die nationale Frage in einer Zeit zu lösen, welche keinerlei Aussicht auf Erfolg bot, drohte Italien in die gefährliche Politik des Abenteuerlichen zu verstricken. Den Ministern lag die Pflicht ob, ihren Bestrebungen, wie sehr sie im Herzen mit denselben sympathisiren mochten, entschieden zu bekämpfen. Ihr Vorgehen in diesem Sinn führte zu den bedauerlichen Zerwürfnissen, welche in dem unglücklichen Zusammenstosse bei Aspromonte gipfelten, wo Garibaldi verwundet und gefangen genommen wurde. Den in Folge solcher Ereignisse entfesselten Leidenschaften in dem Parlamente gegenüber glaubte Ratazzi seinem Vaterlande nicht besser dienen zu können als durch seinen Rücktritt von der Regierung. Schon am Schlusse des Jahres 1862 war das Staatsruder in die Hände Minghetti's übergegangen, welcher, gleichzeitig Ministerpräsident und Finanzminister, die von Sella inaugurirte Finanzpolitik in glücklichster Weise weiter entwickelte. Aber in jener stürmischen

Drangperiode wurden selbst die tüchtigsten Kräfte schnell verbraucht, und auch dem Ministerium Minghetti war daher nur eine kurze Daseinsfrist vergönnt. Eine neue gewaltige Erregung, welche sich angesichts der beschlossenen Uebersiedelung des Regierungssitzes von dem Saume der Alpen nach den Ufern des Arno der Gemüther bemächtigt hatte, führte zu einer Krise, und Sella sah sich nach Ablauf von kaum zwei Jahren (Sept. 28. 1864) in dem nunmehr gebildeten Ministerium Lamarmora von Neuem im Besitze der Finanzen.

Die Staatseinnahmen hatten sich während Minghetti's zweijähriger Verwaltung, namentlich durch die von Sella vorgeschlagene Besteuerung des beweglichen Eigenthums, entschieden gebessert, das Deficit, mit welchem unser Freund zu rechnen hatte, betrug aber immer noch 380 Millionen. Wenn man die zweite Sella'sche Finanzperiode mit der ersten vergleicht, so erkennt man alsbald, wie der Mann mit seinen Zielen gewachsen ist. Alles Schwanken hat aufgehört; mit unerschütterlicher Ausdauer verfolgt er die Bahn, auf welcher er diese Ziele zu erreichen hofft. Die Erkenntniss der Wahrheit von Macchiavelli's berühmten Worten, dass die Völker lieber das Blut und das Leben ihrer Bürger als ihr Geld hergeben, ist auch Sella nicht lange erspart geblieben. Er war darauf gefasst, dass er in kurzer Frist der unpopulärste Mann in Italien sein werde. Aber unbeirrt widmet er sich seiner unliebsamen Aufgabe. »*Economie fino all' osso*« ist die Losung. Er stellt dem Könige die Nothwendigkeit vor, der Nation ein grosses Beispiel zu geben, und Victor Emanuel zögert keinen Augenblick, jährlich ein Fünftel seiner Civilliste (3 Millionen) auf den Altar des Vaterlandes zu legen. Dann kommt das Gehalt der Minister und der anderen Beamten an die Reihe. Aber das reicht noch lange nicht aus. Sella bringt nunmehr den schon während seiner ersten Amtsperiode in Aussicht genommenen Verkauf der Staatseisenbahnen vor das Parlament, welches den Gesetzentwurf annimmt. Ja mehr noch: die halbjährigen Interessen der Staatsschuld sind nahezu fällig; in der Besorgniss, es könne der italienische Credit auf dem ausländischen Markte leiden, verlangt und erhält er von dem Parlamente die Ermächtigung, eine Jahresrate der Grundsteuer im Voraus zu erheben. Das italienische Volk fügt sich mit bewundernswerthem Patriotismus dem Ansinnen seines Finanzministers, dem es auf diese Weise gelingt, im Laufe von 22 Tagen mehr als 100 Millionen flüssig zu machen. Vor Sella hat Keiner dieses kühne Auskunftsmittel auch nur in Vorschlag zu bringen gewagt.

Er hatte gehofft, durch so verschiedene Maassnahmen das Deficit auf 100 Millionen zu vermindern, aber vergeblich. Mehr Steuern sind erforderlich, und er trägt kein Bedenken, sie bei dem Parlamente zu beantragen. Unter diesen ist die wichtigste die Mahlsteuer (*imposta del macinato*). Diese Steuer hatte er als eine durchschlagende und

einen hohen Ertrag versprechende schon vor längerer Zeit in Aussicht genommen, und nur der Umstand, dass dieselbe in den Marken und in einigen anderen Provinzen schon früher erhoben, bei der Einigung mit Italien aber beseitigt worden war, hatte ihn veranlasst, von ihrer Einführung Abstand zu nehmen. Er hatte gleichwohl bereits umfassende Vorarbeiten über den Modus der Erhebung dieser Steuer und über die zu erwartenden Einnahmen gemacht, bei welchen er zumal von seinem Freunde und Landsmann, dem Bergingenieur Perazzi, sowie von anderen Collegen des Corps der Bergingenieure mit opfermuthiger Hülfsbereitschaft auf das Werkthätigste unterstützt wurde. Aus jener Zeit stammt auch Sella's Versuch, die seinen Gewohnheiten entsprechende geometrische Methode auf einem neuen Gebiete zur Geltung zu bringen, indem er die Ergebnisse finanzieller Operationen in Curven veranschaulichte.

So vorbereitet und unter dem Drucke der täglich sich steigernden Geldnoth zögert er endlich nicht länger, mit einer Reihe von Gesetzentwürfen vor das Parlament zu treten, unter denen sich auch der die Mahlsteuer betreffende befindet. Zu diesen gehört einer von verhältnissmässig untergeordnetem Interesse, welcher die Nationalbank mit dem Dienste des Schatzamtes betraut; dieser wird von dem Parlament verworfen. Der Mahlsteuergesetzentwurf steht mit dem vorigen in keiner directen Verbindung, gleichwohl hält es Sella für möglich, dass die eine Entscheidung die andere präjudiciren könne, zumal auch einige seiner Collegen im Ministerium dem Vorschlage abhold sind, und glaubt daher, im Interesse der Sache, seine Demission geben zu müssen, welcher sich das ganze Ministerium anschliesst (Dec. 31. 1865). Er hätte keinen grösseren Beweis seines Patriotismus geben können; überzeugt, dass man ohne die Mahlsteuer nicht auf einen grünen Zweig kommen werde, hatte er nur das eine Ziel im Auge, den Gesetzentwurf zur Annahme zu bringen, gleichgültig, ob der Minister Italiens oder der Deputirte von Cossato dieses Ziel erreiche.

Der Vorschlag der Mahlsteuer — in den Augen der wahren Vaterlandsfreunde einer der grössten Ruhmestitel Sella's — hat ihm zeitweise wenigstens den unverhohlenen Hass der grossen Mehrzahl seiner Landsleute eingetragen, welche nicht einsehen konnten, dass es sich hier um die Rettung Italiens handele. Die Presse, mit wenigen ehrenvollen Ausnahmen, überhäufte ihn mit den niedrigsten Schmähungen. Unter den Titeln, die man ihm gab, war der des *Grande Tassatore* noch der schmeichelhafteste. Selbst seine persönliche Sicherheit ist gefährdet gewesen; an Drohbriefen hat es wenigstens nicht gefehlt.

Prof. G. vom Rath erzählt uns in seinen reizenden Reiseerinnerungen aus Calabrien eine hier einschlagende Anekdote. Er hatte sich von Sella Empfehlungsschreiben für die Reise geben lassen, allein er zog es vor, von denselben keinen Gebrauch zu machen.

Schon gleich nach seiner Landung in Calabrien musste er hören, wie eine hochstehende Persönlichkeit, bei welcher er sich mit denselben eingeführt hatte, dem Namen Sella jedesmal den Zusatz: *il vostro amico, il nostro nemico* hinzufügte, eine Bezeichnungsweise, welche die günstige Wirkung der Empfehlungsbriefe mehr als zweifelhaft erscheinen liess.

Sella hat alle Schmähungen, alle Kränkungen mit bewundernswerthem Gleichmuthe über sich ergehen lassen; wusste er doch, dass ihm die Zeit Gerechtigkeit bringen werde!

Die Nachfolger Sella's in den verschiedenen nunmehr sich rasch ablösenden Ministerien hielten glücklicherweise an der von ihm inaugurirten Finanzpolitik fest. Wie sein klarer Blick vorausgesehen hatte, war man schon bald genöthigt gewesen, zur Mahlsteuer seine Zuflucht zu nehmen. Als er am Ende des Jahres 1869 in dem auf das Ministerium Menabrea folgenden Ministerium Lanza die Finanzen wieder übernahm, war die Mahlsteuer im Parlament durchgegangen und schon seit Jahresfrist in Wirksamkeit; mit welchem Erfolge, ergiebt sich am besten aus einer Vergleichung der Deficits im Jahre 1865 und 1869. Während Sella zu Anfang seiner zweiten Finanzperiode ein Deficit von 380 Millionen vorgefunden hatte, war dasselbe, als er vier Jahre später (Dec. 14. 1869) die Finanzen zum dritten Male übernahm, bereits auf 150 Millionen zurückgegangen. Endlich durfte er hoffen, das mit solcher Ausdauer angestrebte Ziel des Ausgleichs zwischen Einnahme und Ausgabe zu erreichen. Die Zeitverhältnisse lagen günstig. Venedig war durch den deutsch-österreichischen Krieg in die Hände Italiens gelangt, der Friede schien gesichert, so dass man an eine Verminderung des Heeres denken konnte. Eine Reduction von 20 auf 12 Divisionen würde ausgereicht haben, in wenigen Jahren nicht nur das lang ersehnte Gleichgewicht zu erlangen, sondern sogar einen Ueberschuss an Einnahme zu erzielen, dessen nützliche Verwendung Sella keine Verlegenheit bereitet haben würde. Allein das Deficit sollte noch nicht verschwinden. Das grosse Jahr 1870 brachte dem Minister neue Sorgen, neue Aufgaben, die alsbald jeden Gedanken an eine Verminderung des Heeres ausschlossen. Aber auch die nächsten Jahre waren eher darnach angethan, das Deficit des Landes zu vermehren, als es zu mindern. Es gelang Sella gleichwohl, selbst unter so ungünstigen Bedingungen noch eine wesentliche Verringerung desselben herbeizuführen. Bei seinem Austritt aus dem Amte am 10. Juli 1873 fand sein Nachfolger Minghetti bereits wohlgeordnete Finanzen, so dass im Jahre 1874 nur noch ein Deficit von 89 Millionen, im darauf folgenden Jahre von 13 Millionen erschien, und Minghetti am 13. März 1876 dem Parlament verkünden konnte, dass kein Deficit mehr vorhanden sei.

Noch möge mir, ehe ich von dem Finanzminister Abschied nehme, gestattet sein, der Worte zu gedenken, in denen sich Graf Cambray-

Digny[1]), — welcher unter Menabrea, mit den Finanzen betraut, die Mahlsteuer im Parlamente durchgesetzt hatte, — über Sella's Wirksamkeit ausspricht: »Es sei fern von mir«, sagt er, »die Verdienste seines Nachfolgers, der mit Muth und Erfolg seines Amtes gewaltet hat, schmälern zu wollen, aber ich glaube, wenn wir in dreizehn Jahren unsere Finanzen geordnet haben, wenn wir Italien eine Nation haben werden sehen, welche heute unter den Grossmächten der Welt ihren Platz einnimmt, so verdanken wir solche Errungenschaft wesentlich der unermüdlichen Thätigkeit, dem klaren Geiste und dem eisernen Willen Quintino Sella's.«

Wir haben bisher ausschliesslich die Ergebnisse der Finanzpolitik unseres Freundes angedeutet, allein derselbe hat auch nach anderen Richtungen hin mehrfach eine wichtige und segensreiche Wirksamkeit geübt. Diese hat sich zumal während des letzten Ministeriums, dem er angehörte, geltend gemacht, wesshalb dasselbe in Italien auch nicht selten als das Ministerium Lanza-Sella bezeichnet wird. Zunächst soll nicht unerwähnt bleiben, dass er unter diesem Ministerium interimistisch (Mai 18. bis Aug. 5. 1872) neben den Finanzen auch dem Unterrichtsministerium vorgestanden hat, und dass eine Reihe wichtiger Maassnahmen, die Organisation des Schulwesens betreffend, aus seiner Initiative hervorgegangen ist. Von durchschlagendem Einflusse aber ist seine Thätigkeit während dieser Zeit auf die staatliche Entwickelung seines Vaterlandes gewesen. Vom Anfange seiner politischen Laufbahn an ist Sella unausgesetzt bestrebt gewesen, für das neue Königreich die natürliche Hauptstadt an dem Tiber zu gewinnen, mit anderen Worten, das Papstthum seiner weltlichen Herrschaft zu entkleiden. Diese Bestrebungen hat er im Parlamente sowohl als ausserhalb desselben, wo immer sich Gelegenheit bot, auf das Nachdrücklichste ausgesprochen, *niemals nachdrücklicher*, als nachdem sich Rouher 1867 in der französischen Kammer zu jenem thörichten »Jamais« hatte hinreissen lassen, welches die Italiener so lange nicht vergessen konnten. Auf Sella's Vorschlag nahm das Parlament sofort eine Tagesordnung an, welche der Nothwendigkeit, dass Rom die Hauptstadt Italiens werde, feierlichst Ausdruck gab. So oft in der That ist Sella auf dieses Thema zurückgekommen, dass man in parlamentarischen Kreisen von dem *ceterum censeo* des modernen Cato zu sprechen pflegte.

Unserem Freunde ist das Glück vergönnt gewesen, bereits nach wenigen Jahren die kühne Hoffnung, die er in dieser Beziehung hegte, in vollem Umfange verwirklicht zu sehen, ja mehr noch, zu ihrer Verwirklichung selber wesentlich beigetragen zu haben.

---

[1]) Cambray-Digny Conte Guglielmo, *Quintino Sella, Discorso pronunziato a Firenze.*

Fast gleichzeitig mit der Bildung des Ministeriums Lanza-Sella war in Rom das ökumenische Concil zusammengetreten. Mit lebhaftem Interesse verfolgte Italien die Discussionen der geistlichen Versammlung; schien doch ein Ausgleich zwischen Staat und Kirche noch immer nicht ausgeschlossen, sassen doch in jener Versammlung freisinnige Prälaten — wie die Bischöfe Riccardi, Renaldi, Losanna und Strossmayer, wie der Erzbischof Darboy —, welche nicht müde wurden, gegen die einbrechende Fluth des Ultramontanismus anzukämpfen! Allein sie bildeten eine verschwindende Minderheit. Am 18. Juli 1870 war die Unfehlbarkeit des Papstes Dogma der katholischen Kirche geworden. Das Papstthum schien den höchsten Triumph gefeiert zu haben. Aber seltsam genug, es ist dieses Triumphes niemals froh geworden. Die Gegner des Papstthums erblickten in der Unfehlbarkeitserklärung ein sicheres Zeichen des Niederganges der päpstlichen Herrschaft auch auf weltlichem Gebiete. Indessen selbst in ultramontanen Kreisen erregte dieser gewaltige Erfolg Besorgniss: man fürchtete sich denn doch zuletzt vor dem gesunden Menschenverstande. Auch der Eindruck, den die Verkündigung des grossen Ereignisses, das sich in der vaticanischen Basilica vollzogen hatte, auf die Menschen machte, war ein ganz anderer, als der erwartete. Die Welt nahm kaum Notiz davon, ihr lag Anderes im Sinne. In der That, fast gleichzeitig mit der Verkündigung der Unfehlbarkeit hatte Frankreich unserem Vaterlande den Krieg erklärt.

Und nun traten Verhältnisse ein, in denen sich Sella's klarer Blick und die Festigkeit seines Charakters auf das Glänzendste bewährt haben.

Victor Emanuel befand sich beim Ausbruch des deutsch-französischen Krieges in nicht beneidenswerther Lage. Die Lombardei verdankte er Frankreichs, Venetien Deutschlands Unterstützung. Hier war also eine strenge Neutralität geboten. Als aber die Kunde von den durchschlagenden Erfolgen der deutschen Heere anlangte, als der Vetter des Kaisers Hülfe suchend und einen völlig befriedigenden Ausgleich in der römischen Frage bietend in Florenz erschien, wurde der König schwankend; er gedachte der napoleonischen Waffenbrüderschaft an den Tagen von Magenta und Solferino, seinem ritterlichen Sinne widerstrebte es, den vom Kriegsglücke verlassenen lateinischen Stammesgenossen seinen Beistand zu versagen: heissblütige Generale, die die Grenze lieber heute als morgen überschritten hätten, drängten zu einem Bündnisse mit Frankreich. In diesem Augenblicke war es die feste Haltung des Ministeriums Lanza-Sella, waren es zumal die eindringlichen Vorstellungen Sella's, welche die Politik Italiens entschieden. Ein Bündniss mit Frankreich — das war die tiefgewurzelte Ueberzeugung Sella's — hätte Alles, was Italien während des letzten Jahrzehends errungen hatte, wieder auf's

Spiel gesetzt. Es kostete den König einen langen, schweren Kampf, und nur mit Widerstreben ergab er sich schliesslich der patriotischen Logik seines ihm persönlich befreundeten Ministers. Allein bei jeder weiteren Hiobspost aus Frankreich erwachte von Neuem das Verlangen, dem bedrängten Kaiser zu Hülfe zu eilen; erst als sich Napoleons Schicksal bei Sedan entschieden hatte, konnte, das fühlte der König selber, von einer Theilnahme Italiens am Kriege nicht mehr die Rede sein.

Hatte das Ministerium Lanza-Sella, indem es die Neutralität Italiens aufrecht erhielt, der Festigung des neugegründeten Reiches einen unermesslichen Dienst geleistet, so schien jetzt der Zeitpunkt gekommen, dem Werke die Krone aufzusetzen. Sella's sehnsüchtige Wünsche sollten sich rasch erfüllen. Wie die Zeitverhältnisse lagen, stand nicht zu befürchten, dass sich eine fremde Macht einmischen werde, wenn es die Italiener unternähmen, ihren eigenen Haushalt zu bestellen. Man durfte in der That nicht länger zögern, die römische Hauptstadt in Besitz zu nehmen und der weltlichen Herrschaft des Papstes ein Ende zu machen. Auch verloren die Minister keine Zeit. Schon am 8. September, sechs Tage nach der Katastrophe von Sedan, hatte General Cadorna den Befehl erhalten, die Grenze des Kirchenstaates zu überschreiten. Der Einmarsch der Italiener in das päpstliche Gebiet blieb völlig unbeachtet; die Augen der Welt waren dem grossen Drama an der Seine zugewendet. Am 20. September hatten die deutschen Heere in elf Meilen langer Aufstellung die Hauptstadt Frankreichs eingeschlossen; die Belagerung von Paris hatte begonnen. An demselben 20. September war Cadorna vor den Mauern der Tiberstadt erschienen, die Bresche bei der Porta Pia war bald gelegt, und noch an demselben Tage hielten die Italiener, von den Römern mit offenen Armen aufgenommen, ihren Einzug in das befreite Rom.

Ein weltgeschichtliches Ereigniss hatte sich vollzogen: Italien befand sich im Besitze der ewigen Stadt, die weltliche Macht des Papstthums, welche schon Macchiavelli eine offene Wunde in dem Herzen des italienischen Volkes genannt hatte, war für alle Zeit gebrochen!

Der vorwaltende Einfluss, den Sella bei der Besitzergreifung Roms geübt hat, ist ihm von den Clericalen nicht vergessen und vergeben worden. Man begreift, dass kein Mittel unversucht geblieben ist, um in den Augen der grossen Menge den Mann zu verkleinern, welcher der Priesterherrschaft eine solche Niederlage bereitet hat. Vom »Pfaffenfresser« (»*mangia preti*«) bis zum »Gottesleugner« ist ihm kein Epitheton erspart geblieben. So lange sich diese Anfeindungen auf seine Person beschränkten, hat Sella es nicht der Mühe werth erachtet, ihnen entgegenzutreten. Aber die hervorragende

Stellung des Mannes in der Wissenschaft bot erwünschte Gelegenheit, auch gegen diese selber zu Felde zu ziehen, die Wissenschaft als Feindin von Religion und Kirche zu verdächtigen. Auf diese Verdächtigungen hat Sella später in einer meisterhaften Rede geantwortet, welche allerdings zunächst darauf abzielte, für die Entfaltung der Wissenschaft in dem neuen Rom die nöthigen Mittel vom Parlamente zu erwirken.

In dieser Rede, auf welche ich weiter unten noch einmal zurückzukommen haben werde, erläutert Sella eingehend das Verhältniss der Wissenschaft zur Religion. Er zeigt zumal im Hinblick auf die Entwickelungsgeschichte der Geologie, in welcher Weise der Fortschritt der Wissenschaft einen Einfluss auf religiöse Auffassungen üben kann. Eine Reihe von Naturerscheinungen, für deren Zustandekommen eine frühere Periode die jedesmalige directe Betheiligung des göttlichen Willens in Anspruch nahm, ist uns heute auch ohne diese Mitwirkung verständlich. Aber die Gottheit, fragt Sella, welche gleich von Anfang an der Weltordnung eine solche Vollendung gegeben hat, dass sie spätere Nachhülfe nicht mehr erheischt, ist sie desshalb vielleicht aus der Höhe, zu der wir aufblickten, herabgestiegen, hat sich ihre Anbetungswürdigkeit vermindert?

Die Clericalen bekommen bei dieser Gelegenheit mancherlei zu hören, was nicht nach ihrem Geschmacke ist. Der Redner giebt ein Bild, wie die Pflege der Wissenschaft unter dem Drucke der römischen Priesterherrschaft geübt wurde, er schildert den Zustand, in welchem sich bei Besitzergreifung Roms die gelehrten Anstalten der Stadt befanden, er berichtet zumal von den Klosterbibliotheken, wie die Entwickelung der Wissenschaft in unserem Jahrhundert spurlos an denselben vorübergegangen war.

Es war daher auch schon der Wissenschaft wegen eine grosse Wohlthat, dass es mit der weltlichen Herrschaft des Papstthums zu Ende ging. Etwas mehr oder weniger Territorium hatte für Italien keine allzugrosse Bedeutung, wohl aber war es eine Lebensfrage für das Land, dass der Druck hinweggenommen ward, der wie ein Alp auf den Menschen gelastet hatte, dass der Gewissenszwang verschwand, in welchem, um dem weltlichen Papstthume die Lebensbedingungen zu gewähren, die Geister Jahrhunderte lang gebannt gewesen waren.

Die vorstehenden Andeutungen mögen genügen, um Sella's Stellung den Uebergriffen der römischen Curie gegenüber zu bezeichnen. Ueber diesen Punkt hat er sich übrigens mit der ihm eigenen Offenheit bei vielen Veranlassungen in nicht misszuverstehender Weise ausgesprochen. Hochinteressant und charakteristisch ist ein Dankschreiben, welches er gelegentlich seiner Ernennung zum Doctor der Philosophie *honoris causa* im Jahre 1872 an Ignaz von

Doellinger, den damaligen Rector der Universität München gerichtet hat. Ich kann es mir nicht versagen, den Schluss dieses in fliessendem Latein geschriebenen Briefes hier wiederzugeben:

»*Nec miror Germaniam, primum inter gentes locum studiorum* »*laude jamdiu assequutam, non rerum gestarum memoria tantum,* »*sed communibus, quod plus est, adhuc periculis, arcto vinculo* »*Italiæ esse coniunctam.*

»*Eorum enim audaciam in dies increscere videmus, qui parri-* »*cidium religione excusantes, nil intentatum se relicturos fatentur,* »*ne bonis, quibus vix potimur, et vel multorum sanguine vel* »*omnium fere consensu probatis, tandem aliquando frui liceat.* »*Commune igitur et sociis armis, ultra Alpes citraque, bellum* »*nobis gerendum, quod inviti suscepimus, immo illatum defen-* »*dimus, aegro animo, omnia prius si vitari potuisset, experti:* »*potestatem, cuius in rempublicam impetum repellere cogimur,* »*non evelli, sed certis denique finibus contineri cupientes; quibus* »*sublatis, nullum ius, nulla iniuria, nulla inter homines societas,* »*sed effrenata et æterna quædam velut adversus hostes auctoritas.*

»*Fac ut valeas.*

»*Romæ XX mensis septembris a. MDCCCLXXII.*

»Q. SELLA«.

Seit sich das Ministerium Lanza-Sella zurückgezogen hatte, waren bereits mehrere Jahre verstrichen, als die Verhältnisse unsern Freund nochmals in eine ministeriale Stellung zu drängen schienen. Kurze Zeit nach der berühmten Rede vom 14. März 1881 war eine Ministerkrise eingetreten, Cairoli hatte seine Demission gegeben, und Sella war von dem Könige mit dem Auftrage betraut worden, ein neues Kabinet zu bilden. Er hatte den Auftrag angenommen und sich der Ausführung desselben mit der gewohnten Energie gewidmet, allein es wollte ihm nicht alsbald gelingen, die Elemente zu vereinigen, welche ein der parlamentarischen Constellation gewachsenes Ministerium heischte. Während dieser aufreibenden Anstrengungen stellten sich die Vorboten eines heftigen Anfalls von Malaria-Fieber bei ihm ein. Unter solchen Umständen blieb ihm nichts Anderes übrig, als den Auftrag in die Hände des Königs zurückzugeben. Diese Tücke des Schicksals — denn so darf man ein so unglückliches Zusammentreffen wohl nennen — hat ihm bittere Stunden bereitet.

Sella betrachtete nach einem derartigen Misserfolge seine staatsmännische Laufbahn als abgeschlossen. Diese Ansicht wurde aber nur von den wenigsten seiner Landsleute getheilt. Vielen galt er nach wie vor

als der Mann der Zukunft, eine Ansicht, welche auch nach seinem Tode in der Presse vielfach laut geworden ist.

* * *

Der Verfasser dieses Gedenkblattes hat es im Vorstehenden versucht, ein Bild, in wie dürftigen Umrissen immer, der Dienste zu geben, welche Quintino Sella als Staatsmann seinem Vaterlande und, man darf wohl hinzusetzen, der Menschheit geleistet hat. Die vielfach schon überschrittenen Grenzen, welche dieser Skizze gesteckt sind, haben es nicht erlaubt, in die Einzelheiten seiner mannichfachen Thätigkeit einzugehen. Bei einigen leuchtenden Punkten aber sei es gleichwohl noch gestattet, einen Augenblick anzuhalten.

Einer industrialen Familie entsprossen, hatte Sella ein warmes Herz für alle Fragen, welche die Arbeiterbevölkerung betrafen, und während seiner ganzen Laufbahn, ob Minister oder Deputirter, hat er nie aufgehört, sich mit Maassnahmen zu beschäftigen, welche auf eine Besserung ihres Zustandes berechnet waren. Für die Fabriken der Familie in Biella hatte er schon frühzeitig mit seinen Angehörigen eine Sparkasse vereinbart, welche, auf gesunde wirthschaftliche Principien begründet, den Arbeitern gestattet, sich eines sorgenfreien Alters zu versichern. Durch Einzahlungen bis zu einer gewissen Höhe gewinnen die Arbeiter in der Sella'schen Fabrik Preise, — einige derselben von nicht unerheblichem Betrage, — welche er gestiftet hat. Es war ihm stets eine besondere Freude, bei der Vertheilung dieser Preise persönlich zugegen zu sein.

Im Besitze der in nächster Nähe gemachten Erfahrungen hatte sich Sella lange mit dem Gedanken getragen, den bereits bestehenden Sparkassen ein neues Institut hinzuzufügen, welches der Sparsamkeit noch weitere Erleichterung gewährte. Dieser Gedanke führte ihn zu dem Gesetzvorschlage der Postsparkassen, *(casse di risparmio postali)*, welcher im Jahre 1875 von dem Parlament angenommen wurde. Der Vorschlag war zunächst auf erheblichen Widerspruch gestossen, welcher zumal in einem Artikel: *Lo stato banchiere* Ausdruck gefunden hatte. Die vorgebrachten Einwendungen sind von Sella in einem an seinen Freund Professor Luzzatti gerichteten offenen Briefe gründlich widerlegt worden. Dieser Brief ebenso wie die im Parlamente gehaltene Rede, in welcher die Motive des Gesetzentwurfs erörtert werden, enthält eine Fülle der interessantesten Bemerkungen.

»Die Hauptursache des bedenklichen Niederganges der lateinischen Nationen«, sagt er, »und des wunderbaren Aufschwunges der Völker aus germanischem Stamme lässt sich in wenigen Worten zusammenfassen: die Einen vergeuden altererbte Güter mit der prunkhaften Freigebigkeit der Verschwendung, die Anderen streben nach neuen Gütern durch die geduldige Arbeit der Ersparniss«.

»Die Bilanz der Familie ist die Bilanz des Staates«.

»Die Sparkasse ist die erste Station, von welcher das fortwährende Aufsteigen der unteren Klassen zum Wohlstande und zum Reichthum ausgeht; sie ist ein erstes Band der Gemeinschaft mit den Wohlhabenden; denn der Arbeiter, welcher seinen Obolus in die Sparkasse trägt, versteht, dass der Reichthum zuletzt auch seine Berechtigung hat, und dass der Weg, durch Arbeit und Vorbedacht ihn zu erwerben, Keinem verschlossen ist«.

»Wie aber steht es in Italien?« ruft er aus. »Auf Einen, der diesen Obolus in die Sparkasse niederlegt, sind ihrer Hundert, die ihn nach der Lottobank tragen. Dies sind erschreckende Zahlen, und ich bin daher auch der Ansicht, dass jede Regierung sich mit Schimpf und Schande bedeckt, welche ohne die absoluteste Finanznoth dem Volke das Lottospiel gestattet«.

Herbe Worte dies, aber nicht unverdiente. Sella spricht niemals ohne statistische Unterlage. In der That beliefen sich, nach Mittheilung von Luciani[1]), im Jahre 1879 die in Italien bei den gewöhnlichen und den Postsparkassen geleisteten Einzahlungen auf die Summe von 1 906 300 Lire, während nicht weniger als 212 Millionen Lotterieloose abgesetzt wurden, die Zahl der Spieler also wöchentlich im Durchschnitt 4 Millionen überstieg.

Unter solchen Umständen musste jede neue Einrichtung, welche der Sparsamkeit die Wege ebnete, eine wahre Wohlthat für Italien sein. Auch haben sich Sella's Postsparkassen, welche wie ein Netz das ganze Land umspannen und dem Bewohner des entferntesten Gebirgsdorfes Gelegenheit geben, kleine Ersparnisse leicht und mit Sicherheit anzulegen, trefflich bewährt, wie sich aus folgenden Zahlen ersehen lässt, welche F. Giordano mittheilt:

	Deposita	
1876	2 443 000	Lire
1877	6 474 000	»
1878	11 385 000	»
1879	26 230 000	»
1880	46 353 000	»
1881	66 995 000	»
1882	84 954 000	»
1883	118 210 000	»

Wenn Sella durch Errichtung der Postsparkassen bestrebt war, die materiellen Zustände der Arbeiterbevölkerung zu bessern, so hat er auch nicht versäumt, ihren intellectuellen Bedürfnissen nach Kräften

[1]) Luciani Luciano, *Quintino Sella, discorso pronunziato a Firenze.*

Rechnung zu tragen. Wo es ihm die Verhältnisse erlaubten, ist er für Förderung des Volksschulwesens thatkräftig eingetreten. Er hat es sich namentlich angelegen sein lassen, in Gegenden, in denen specielle Industrieen vertreten sind, sogenannte professionale Schulen in's Leben zu rufen, welche einen den localen Verhältnissen angepassten Unterricht vermitteln. Wir wollen hier nur an die Schule in Caltanisetta für die Schwefeldistricte Siciliens, an eine andere in Iglesias für die Bergwerksbevölkerung in Sardinien erinnern. Der von ihm begründeten Industrieschule in Biella hat er, so lange er lebte, mit besonderer Vorliebe seine Thätigkeit gewidmet.

Quintino Sella hat es nie vergessen, dass es die Wissenschaft war, welche ihm den Weg gezeigt hat, seinem Vaterlande nützlich zu werden, und er ist daher auch dieser Führerin stets in Dankbarkeit ergeben geblieben. Wo immer in den verschiedenen Phasen seiner Laufbahn sich ihm Gelegenheit bot, der Wissenschaft oder ihren Pflegern einen Dienst zu leisten, war er stets bereit, mit dem Gewichte seiner Stellung und mit dem Glanze seines Namens für ihre Ziele einzutreten. Solche Gelegenheiten haben sich begreiflicherweise viele gefunden; an einige derselben soll hier erinnert werden.

Im Jahre 1876 befand sich Sella in Wien, um mit der Regierung über die Loslösung des italienischen Eisenbahnnetzes von dem österreichischen zu unterhandeln. Nach Abwickelung dieser Angelegenheit wollte der Kaiser von Oesterreich seiner Werthschätzung Sella's durch Verleihung eines hohen Ordens Ausdruck geben. Sella glaubte in seiner Stellung diese Auszeichnung nicht annehmen zu sollen, erbat aber, wenn der Kaiser ihm eine Gunst gewähren wolle, die Rückgabe des *Codex Astensis* an die Stadt Asti. Diese Bitte wurde von dem Kaiser von Oesterreich huldreichst erfüllt, und so ist die Stadt Asti wieder in den Besitz einer für ihre Geschichte wichtigen Urkundensammlung gelangt, welche ihr vor Jahrhunderten von den Herzogen von Mailand entführt worden war. Von Mailand hatte man den Codex nach Mantua und später 1845 nach Wien gebracht, und als 1870 die italienischen Documente übergeben wurden, war er in dem österreichischen Staatsarchiv zurückgeblieben, weil man ihn unter die Handschriften eingereiht hatte. Sella, der den Codex in den »Atti« der Accademia dei Lincei, in lateinischer Sprache erläutert, herausgegeben hat, ist der Ansicht, dass derselbe eine von dem Bischofe Baldracco Malabayla zwischen 1583 und 1584 veranstaltete Sammlung sei, während ihn Giacomo Gorrini[1]), der neuerdings ein Werk über die Commune Asti veröffentlicht hat, für die Abschrift eines älteren im Jahre 1294 von Ogerio Alfieri verfassten

[1]) Gorrini, *Il Comune Astigiano e la sua storiografia.*

Urkundenbuches hält. Wie dem aber auch sei, der von Sella seinem Vaterlande wiedergewonnene *Codex Astensis* enthält jedenfalls eine höchst wichtige Sammlung von Urkunden bezüglich der Rechte und Privilegien der Commune Asti aus ihrer Blüthezeit, in welcher sie unter den italienischen Städten eine nicht unwichtige politische und commerciale Stellung einnahm.

Noch müssen wir eines anderen wichtigen Dienstes gedenken, welchen Quintino Sella der Wissenschaft geleistet hat. Seinen Bemühungen ist es zu danken, dass die altehrwürdige Accademia dei Lincei neu erstanden ist.

Die Gründung dieser Akademie geht bis zum Anfange des 17. Jahrhunderts zurück. Im Jahre 1603 verbindet sich ein blutjunger Mensch, Federico Cesi, ein Sohn des Herzogs von Acquasparta in Rom, mit drei anderen jungen Männern, zwei Italienern, Francesco Stelluti und Anastasio De Filiis, sowie einem etwas abenteuerlichen holländischen Arzte Johann Eck (Giovanni Eckio) zu einer naturforschenden Gesellschaft, deren Aufgabe es sein soll, die Natur durch das Experiment zu ergründen, und für welche von ihren heissblütigen Stiftern alsbald die umfassendste, auf die höchsten Ziele gerichtete Thätigkeit in Aussicht genommen wird. Für die Gesellschaft sollen in den vier Welttheilen eigene Häuser — Lyceen genannt — erworben werden, mit hinreichenden Einnahmen versehen, um den Mitgliedern zu gestatten, gemeinschaftlich ein der Pflege der Wissenschaft gewidmetes Leben zu führen. In diesen Lyceen sollen ihnen Sammlungen, Bibliotheken, Sternwarten, botanische Gärten, chemische Laboratorien mit allen nöthigen Apparaten sowie auch schliesslich Druckereien zur Verfügung stehen, damit, was entdeckt wird, der Welt nicht lange vorenthalten bleibe. Zwischen dem Mutterhause in Rom und den Töchterhäusern in den anderen Welttheilen soll ein fortwährender Gedankenaustausch stattfinden. Den Mitgliedern ist die grösste Freiheit der Bewegung vorbehalten, nur die Ehe — jene *mollis et effeminata requies*, wie sich der achtzehnjährige Federico ausdrückt — soll ihnen als für die Förderung der Wissenschaft wenig erspriesslich nicht erlaubt sein. Von dieser strengen Regel ist man jedoch, wie es scheint, sehr bald zurückgekommen. Als Sinnbild der Gesellschaft oder Akademie — wie sie alsbald genannt wird — wählt man den Luchs, welcher damals noch in den Abruzzen vorkam, mit dem Motto: *Sagacius ista.* Diesem Thiere schrieb man eine ausserordentliche Sehkraft zu, und der Anblick des Sinnbildes sollte daher, wie sich Stelluti ausspricht, die Mitglieder der Akademie stets daran erinnern, dass bei dem Studium der Natur die Beobachtung der äusseren Erscheinung nicht genüge, sondern dass man den Dingen auf den Grund sehen müsse, wie das Auge des Luchses die verborgensten Geheimnisse durchdringe. Daher der Name der neuen Akademie. Das Bild des

Luchses, in Smaragd geschnitten, wird von den Akademikern als Ring getragen, von dem sie sich niemals trennen. Johann Eck, von Räubern angegriffen, verschlingt den Ring, den er nunmehr statt am Finger, nicht ohne häufige Unbequemlichkeit, im Leibe trägt. Noch liesse sich von manchen eigenthümlichen Gewohnheiten der Lincei berichten; so legen sie sich besonders hochklingende Namen bei — Eck z. B. nennt sich *Illuminatus* —, auch pflegen sie in Chiffreschrift mit einander zu correspondiren. Man sieht, die Herren Akademiker verschmähen auch kleine Mittel nicht, um sich mit einem gewissen Nimbus zu umgeben.

Dem Herzoge von Acquasparta sind die wissenschaftlichen Bestrebungen seines Sohnes und namentlich seine Beziehungen zu den übrigen Lincei nichts weniger als erwünscht, und er trägt kein Bedenken, die Letzteren bei dem Gouverneur von Rom und selbst bei dem heiligen Officium zu verdächtigen. Auch gelingt es ihm bald, die Mitglieder der Akademie nach allen Richtungen hin zu zerstreuen. Erst fünf Jahre später treffen dieselben, durch die Schwierigkeiten, welche ihnen in den Weg gelegt wurden, nicht entfernt entmuthigt, wieder in Rom zusammen. Bis zum Jahre 1610 hat sich indessen den Stiftern nur ein einziges anderes Mitglied hinzugesellt. Aber schon das nächste Jahr bringt einen Zuwachs, welcher eine Legion von Mitgliedern aufwiegt. Galileo, schon auf der Höhe seines Ruhmes stehend, schliesst sich der Gesellschaft der Lincei an.

Von diesem Augenblicke beginnt die eigentliche Entwickelung der Akademie. Domenico Carutti in seiner höchst interessanten Schrift über Johann Eck [1]) giebt uns die Namen von nicht weniger als 33 theilweise sehr namhaften Gelehrten an, welche bis zum Jahre 1625 aufgenommen wurden. Von seinem Eintritt an ist Galileo Held und Hort der neuen Akademie. Der grosse Pisaner schöpft seine Erkenntniss nicht aus den Schriften des Aristoteles sondern aus dem aufgeschlagenen Buche der Natur; er ist der unerreichte Vertreter der ausschliesslich auf die Beobachtung begründeten Forschungsweise, welche die Lincei inauguriren wollen. Kein Wunder, dass sich von nun an mehr und mehr die Geschichte der Akademie in den Schicksalen Galileo's spiegelt. Wie glücklich sind ihre Mitglieder, den herrlichen Mann bei seinem ersten Aufenthalte in Rom zu feiern, wie freuen sie sich, als ihnen Galileo einige Jahre später das Manuscript des *Saggiatore* übersendet, das sie eiligst drucken, damit sie von den Jesuiten nicht gehindert werden! Aber schon hat sich die Inquisition ihr Opfer ausersehen, schon sind die Netze gestellt; wenn die Meute noch nicht losgelassen wird, so geschieht es, weil einige der Inquisitoren nicht umhin können, dem

[1]) Domenico Carutti, *Di Giovanni Eckio e della Instituzione dell' Accademia dei Lincei. R. Acc. d. L.* 1876, 77.

Manne, dessen Lehre sie zu ersticken trachten, Hochachtung und Bewunderung zu zollen. Erst als Urban VIII. den päpstlichen Stuhl bestiegen hat, beginnen die Verfolgungen. »Wenn er nicht freiwillig kommen will, so soll er »»in Eisen«« nach Rom gebracht werden«, lautet der Befehl. Federico Cesi hat das Jahr des Processes, welcher der Curie ein unauslöschliches Brandmal aufgedrückt hat, nicht mehr erlebt. Er war schon 1630 gestorben. Sein Tod war ein harter Schlag für die Akademie der Lincei, noch härter traf sie der Galilei'sche Process. Nach dem, was jene frevlerische Bande gegen den grössten Gelehrten der Zeit gewagt hatte, war in Rom keine Heimstätte mehr für die Wissenschaft. Auch fand sich Keiner, der an Cesi's Stelle die Präsidentschaft der Lincei übernehmen wollte. Die Akademie fristete noch einige Jahrzehende ein kümmerliches Dasein. Mit dem Jahre 1657 gab es keine Lincei mehr.

Es hat begreiflicherweise nicht an Versuchen gefehlt, die erstorbene Akademie wieder in's Leben zurück zu rufen; im 18. Jahrhundert beschäftigte sich zuerst Giovanni Bianchi, später Papst Benedict XIV. mit dem Gedanken; etwas besseren Erfolg hatte der Versuch von Scarpellini und Pessuti im Anfange unseres Jahrhunderts. Endlich erstand sie von Neuem unter Pius IX. im Jahre 1848. Auch in Rom hatte die Erde nachgerade begonnen, sich um die Sonne zu drehen, auch in Rom wollte man sich nicht länger die Augen verbinden, die Ohren verstopfen lassen. Allein die Zeit war gleichwohl der Pflege der Wissenschaft nicht günstig; zunächst waren es noch andere Aufgaben, welche in Italien gelöst werden mussten. Nichtsdestoweniger hatten die Lincei seit 1848 wieder angefangen, Abhandlungen zu veröffentlichen, so dass die Italiener, als sie in Rom einzogen, eine Akademie vorfanden, welche einer gewissen localen Anerkennung nicht ermangelte. Die Mittel, welche ihr zu Gebote standen, waren jedoch so karg bemessen, dass sie Mühe hatte, ihre nicht zahlreichen Abhandlungen zu drucken; an eine Illustration derselben war nicht zu denken. Allein der Zeitpunkt war gekommen, die Accademia dei Lincei zu fruchtbringendem Leben neu zu erwecken, sie in neuem Glanz erstehen zu lassen, — und hier kehren wir, nach dieser längeren Abschweifung, zu unserem Freunde Quintino Sella zurück.

Wenn Einer der Aufgabe dieser Wiedererweckung gewachsen schien, so war er es. Nur der hervorragende Gelehrte, der bewährte Staatsmann, der persönliche Freund des Königs besass den nöthigen Einfluss, um mit Aussicht auf Erfolg die Neugestaltung der Accademia dei Lincei zu versuchen. Für Sella hatte der Gedanke sich dieser schwierigen Aufgabe zu widmen überdies etwas Bestrickendes; galt es doch einen Tempel der Wahrheit in demselben Rom zu errichten, wo die Wahrheit so lange in Fesseln geschlagen worden war; sollte doch

eine Pflanzstätte der freien Forschung, in nächster Nähe des Vaticans, an derselben Stelle begründet werden, an welcher diese freie Forschung einen Galileo in den Kerker, einen Giordano Bruno auf den Scheiterhaufen geführt hatte! Auch zögert unser Freund nicht, Hand an's Werk zu legen. Am 7. Januar 1872 zum Mitgliede und am 1. März 1874 zum Präsidenten der Akademie erwählt, macht er schon am 22. desselben Monats bei einem Gastmahle, zu welchem er die Akademiker, die Minister, viele Senatoren und Deputirte geladen hatte, Namens der Lincei in zündender Rede den Vorschlag, »der Akademie, um ihr eine grössere Wirkungssphäre zu geben, einerseits reichlichere Mittel für physikalische und naturgeschichtliche Zwecke zu gewähren, andererseits eine Klasse für die philosophischen und historischen Wissenschaften hinzuzufügen«. Die Angelegenheit geräth nun rasch in Fluss. Die Minister erklären sich mit dem Projecte einverstanden, und Sella schreitet alsbald unter Mitwirkung einer von den Akademikern ernannten Commission zur Berathung eines neuen Statuts, welches, in weniger als Jahresfrist zu Stande gekommen, in zwei Sitzungen (22. und 25. Januar) von der ganzen Akademie berathen und angenommen wird, um schon am 11. Februar 1875 in einem von Bonghi, dem damaligen Unterrichtsminister, gezeichneten Decrete des Königs bestätigt zu werden. Und nun beginnt unter dem Praesidium Sella's eine Periode des erfreulichsten Aufschwunges für die neugestaltete Körperschaft. Man braucht nur die Reihe stattlicher Bände zu betrachten, welche die Akademie während des letzten Jahrzehends veröffentlicht hat, um einen Maassstab für ihre Thätigkeit zu gewinnen; weit überzeugender aber ist das Studium dieser Bände, in denen der Chemiker zumal eine Reihe der wichtigsten Untersuchungen niedergelegt findet.

Wenn es Sella zunächst am Herzen lag, das wissenschaftliche Ansehen der Akademie zu heben und ihre fruchtbringende Wirksamkeit zu erweitern, so war doch sein praktischer Sinn auch alsbald darauf bedacht, ihren materiellen Bedürfnissen nach allen Richtungen hin Rechnung zu tragen. Die Lincei hatten anfangs ihre Sitzungen in einem Saale des Palazzo Senatorio auf dem capitolinischen Hügel gehalten; als sich aber durch Schenkung und Austausch ihre Bibliothek zu mehren begann, auch für die umfangreicher gewordene Verwaltung neue Bedürfnisse entstanden, erwiesen sich diese Räumlichkeiten bald als völlig unzureichend, und Sella betrachtete es nunmehr als seine Aufgabe, der von ihm neubelebten Akademie auch eine eigene würdige Wohnstätte zu sichern. Die Anstrengungen, die er zu diesem Ende machte, erstrecken sich über eine Reihe von Jahren; sie haben, da sie vielfach mit anderen Plänen zusammentrafen, zu verschiedenen Zeiten das vorgesteckte Ziel in sehr verschiedener Weise zu erreichen gesucht.

Sella war von der Ueberzeugung durchdrungen, dass die italienische Regierung mit der Besitzergreifung von Rom auch die Pflicht übernommen habe, ordnend und fördernd der Bauthätigkeit der neuen Hauptstadt zu Hülfe zu kommen, insbesondere aber für diese Hauptstadt den unbestrittenen Charakter eines grossen Museums der Alterthümer und der schönen Künste festzuhalten. Als Minister und als Deputirter ist er dieser Ueberzeugung treu geblieben.

In diesem Sinne entschliesst sich der sparsame Finanzminister, den Cäsarenpalast, damit er nicht in fremde Hände falle, zu hohem Preise von dem damals in Wilhelmshöhe kriegsgefangenen Kaiser Napoleon zu erwerben, erbaut er das prachtvolle Finanzministerium in der Nähe der Porta Pia, macht er grosse Summen für die chemischen und physikalischen Institute im Garten von San Lorenzo flüssig. In derselben Ueberzeugung bringt der Deputirte die Macht seines Ansehens und seiner Beredsamkeit im Parlamente zur Geltung, um beträchtliche Credite für die Conservirung der Alterthümer und für neue Ausgrabungen zu erwirken. Alles, was zur Vergrösserung und Verschönerung von Rom vorgeschlagen wird, ist sicher, seinen lebhaften Beifall, seine werkthätige Unterstützung zu finden.

Was ihn fortdauernd beunruhigt, ist die Sorge, es möchten die Bildergallerien der römischen Fürsten für die Hauptstadt Italiens verloren gehen. Mit der Aufhebung der Majorate lag die Gefahr nahe, dass sich diese Fürsten durch die Theilung ihrer Vermögen genöthigt sehen könnten, ihre Gallerien zu verkaufen. Es ist diese Besorgniss, welche Sella veranlasst, in den Gesetzentwurf bezüglich der Aufhebung der Majorate einen Artikel zu Gunsten der Bildergallerien einzufügen. Aber er kann sich nicht verhehlen, dass dieser Artikel die Möglichkeit des Verkaufes und der Zerstreuung der Kunstwerke nicht völlig beseitigt, und er macht desshalb dem Könige den Vorschlag, jährlich einen gewissen Betrag der Civilliste für den Erwerb aller Kunstsammlungen zu bestimmen, welche von den römischen Fürsten zum Verkaufe gebracht werden würden. Auf diese Weise hofft er allmählich sämmtliche berühmten Gemälde und Sculpturen im Besitze des Königs zu vereinigen und ein grosses Museum zu begründen, welches sich dem vatikanischen würde vergleichen lassen. Sella hat diesen Plan mit Vorliebe längere Zeit verfolgt, sein lebhafter Geist hatte bereits einen herrlichen Platz für das neue königliche Museum ausgedacht, er wollte es dem Quirinal gegenüber zwischen den beiden neuen Strassen Via Nazionale und Via Venti Settembre errichten. Der Plan scheitert an der Hartnäckigkeit, mit welcher die Beamten des königlichen Hauses, welche sich ob der neuen Ausgabe entsetzen, Widerstand leisten. Ohne Verständniss für den hohen Glanz, welchen die Ausführung des Planes dem Throne geliehen haben würde, rathen

sie dem Könige, den Vorschlag abzulehnen. Der König verschiebt die Sache auf bessere Zeiten oder, wie Sella denkt, *ad calendas graecas.*

Sella verliert desshalb den Muth nicht; schon bald sollte sich die Gelegenheit bieten, seinen Lieblingsgedanken, wenn auch in veränderter Form, wieder aufzunehmen. Im Jahre 1881 bringt das Ministerium Cairoli eine Vereinbarung zwischen der Regierung und der Municipalität vor das Parlament, laut welcher die erstere einen Beitrag von 50 Millionen zu den von der römischen Municipalität auszuführenden Bauten leisten soll. Die Convention, »*Concorso governativo nelle opere edilizie di Roma*« genannt, hat viel parlamentarischen Staub aufgewirbelt. Unter den von der Municipalität zu errichtenden Bauten sind ein Gebäude für die Accademia dei Lincei sowie Universitäts-Institute für Mineralogie, Geologie, Zoologie und Botanik, zu welchem Zwecke eine Summe von beiläufig $3^1/_2$ Millionen Lire in Aussicht genommen wird. Alle diese Gebäude sollen auf dem Viminal in der Nähe der chemischen und physikalischen Laboratorien, wo der Regierung ausgedehnter Baugrund zur Verfügung steht, vereinigt werden. Sella ist mit der Berichterstattung über diese Convention betraut. Die Rede, auf die ich bereits oben hinzuweisen hatte, ist in der Sitzung vom 14. März 1881 gehalten worden; ein Meisterstück parlamentarischer Beredsamkeit, hat sie bei Freunden und Gegnern gleiche Bewunderung gefunden; sie ist aber auch Sella's Schwanenlied gewesen. Den gelehrten Leser interessirt zumal der Theil der Rede, welcher von Rom und der Wissenschaft handelt. Man weiss nicht, ob man mehr die systematische Entwickelung aller Gründe bewundern soll, welche die reiche Entfaltung einer Pflanzstätte der Wissenschaft in der italienischen Hauptstadt befürworten, oder die attische Lauge, mit welcher die Verkleinerer der Wissenschaft übergossen werden. Das Parlament ist allerdings erstaunt über die Summe, welche Sella für die Akademie der Lincei und die Universitäts-Institute in Anspruch nimmt, — *quantum mutatus ab illo*, ruft man ihm zu — allein die Convention wird von dem Hause angenommen. Und nun ereignet sich, was der ganzen Angelegenheit eine andere Wendung giebt. Sella bringt in Erfahrung, dass der Fürst Don Tommaso Corsini seinen römischen Palast mit den zugehörigen Gärten verkaufen will, um mit den dort befindlichen Kunstschätzen nach Florenz überzusiedeln. Hier drohen also, wenn auch in anderer Form, Verluste, wie sie Sella gefürchtet hat. Sein Entschluss ist schnell gefasst. Sofort setzt er sich mit dem Fürsten in's Vernehmen. Die Verhandlungen sind lang und schwierig und mehr als einmal auf dem Punkte, abgebrochen zu werden. Es gilt, den verschiedensten Interessen gerecht zu werden, und nur ein Mann von Sella's Ansehen, der gleichzeitig das Vertrauen der Regierung und der Municipalität besitzt, kann hoffen, einen befriedigenden Abschluss herbeizuführen. Aber diese Hoffnung täuscht

ihn auch nicht. Am 17. September 1883 kommt ein Vertrag zustande, durch welchen Regierung und Municipalität den Palazzo Corsini für die Summe von $2^1/_2$ Millionen Lire erwerben; gleichzeitig lässt der Fürst durch Schenkung seine Kunstsammlungen in Rom in den Besitz des Staates, seine Bibliothek in den Besitz der Accademia dei Lincei übergehen. Zwar wird es von Vielen — und nicht am wenigsten von Sella — schmerzlich empfunden, dass nahezu die ganze zur Zeit für wissenschaftliche Bauten in Aussicht genommene Summe durch diese Erwerbung verschlungen wird, und namentlich die Vollendung der noch fehlenden Universitäts-Institute auf dem Viminal eine unliebsame Verzögerung erleidet. Indess jeder Unbefangene wird gleichwohl eingestehen, dass hier Grosses erreicht worden ist. Durch den Vertrag hat Sella die Gallerie Corsini der Hauptstadt für alle Zeit gesichert und für das von ihm geträumte grosse Staatsmuseum einen Nucleus geschaffen; gleichzeitig ist es seinen rastlosen Bemühungen gelungen, durch Erwerb des Corsini-Palastes die materiellen Bedürfnisse der Akademie der Lincei umfassend zu befriedigen.

Wer längere Zeit in Rom verweilt hat, der erinnert sich des Palazzo Corsini in der Via della Lungara, selbst wenn er die schöne Gallerie desselben nicht besucht hätte. Er muss ihm von seinen Ausflügen nach Trastevere im Gedächtnisse sein. Das grosse lichtgelbe Gebäude, welches man von der Prachtterrasse von San Pietro in Montorio am Fusse des Janiculus erblickt, ist der Corsini-Palast, dessen Gärten sich bis zum Kamme des Hügels hinaufziehen.

Seltsam, indem sie nach dem Janiculus übersiedeln, kehren die Lincei nach der Stätte zurück, wo, vor bald 300 Jahren, ihre Akademie begründet wurde. Federico Cesi's Landhaus Malvasia stand am Janiculus; dort pflegte er seine Freunde zu versammeln; nach jener Villa hatte er zu Ehren Galileo's das ganze wissenschaftliche Rom geladen, dort war es, wo der neu eingetretene Linceo nach beendetem Mahle sein Fernrohr aufrichtete, um die erstaunten Gäste die bekannte Inschrift: »*Omnium ecclesiarum urbis et orbis mater et caput*« über dem Portico des eine halbe Meile entfernten Laterans lesen und in späterer Stunde die Monde des Jupiter beobachten zu lassen.

Während meines Aufenthaltes in Rom im vorigen Herbste führte mich Freund Cannizzaro, dem ich für Mittheilungen bezüglich der Erwerbung des Corsini-Palastes zu bestem Danke verpflichtet bin, nach dem Janiculus, um mir die neue Wohnstätte der Accademia dei Lincei zu zeigen. Die Corsini'schen Gärten mit ihren rauschenden Wassern, mit ihren kühlen schattigen Gängen gehörten früher zu den schönsten, welche die gartenreiche Stadt besitzt. Mich wollte es bedünken, dass, seit ich diese Gärten zum letzten Male gesehen hatte, viele Bäume, und mit ihnen manches lauschige Plätzchen, verschwunden seien. Es ist dies, wie ich alsbald belehrt wurde, die

Folge einer neuen Strassenanlage, welche die Acqua Paola mit der Tasso-Eiche in San Onofrio verbinden soll. Aber was an Schatten verloren gegangen ist, hat man an Aussicht gewonnen. Die Umschau von dem Dache des Palastes und den höheren Terrassen des Gartens ist für Einen, der mehrere Jahre nicht in Rom gewesen ist, von geradezu bewältigendem Eindruck. Ein grosser Theil des Horizonts wird durch die zarten Linien des mannichfach gegliederten Gebirges begrenzt; dem Palaste gegenüber erscheinen die Sabinerberge mit dem Monte Gennaro und der durch tiefen Einschnitt davon getrennten, langgestreckten Lionessa, drüber hin in duftiger Bläue die Gipfel der fernen Abruzzen. Weiter nach links erhebt sich — *vides, ut alta stet nive candidum* — in einsamer Majestät der Mons Soracte, mehr zur Rechten das Albanergebirge mit zahllosen leuchtenden Städten und Dörfern — Frascati, Grotta Ferrata, Rocca di Papa —, in dem Monte Cavo seinen höchsten Punkt erreichend, um rasch in dem Meere zugewendeter Senkung zu verlaufen. Und zwischen diesem Horizonte und dem Auge des Beschauers ist die ewige Stadt mit ihren Kuppeln und Thürmen und Palästen — vom Pincio bis an die ferne Stadtmauer bei San Giovanni — über das weitgestreckte, hügelige Gelände hingegossen. In unmittelbarer Nähe, fast mit den Händen greifbar, zeigt sich die epheuumrankte Farnesina und am jenseitigen Tiberufer der Palazzo Farnese mit der herrlichen Bekrönung Michelangelo's, in grösserer Entfernung wird der Riesenbau des Colosseums sichtbar, der Palatin im ernstgrünen Cypressenschmucke, der capitolinische Berg mit dem Campanile und der rothen Façade von Santa Maria in Araceli, weiterhin die Thürme und Kuppeln von Santa Maria Maggiore. Hie und da auch, aber nur selten, schimmert ein Stückchen Tiber zwischen den Häusermassen auf, so an der Marmorata in der Nähe des Monte Testaccio auf der einen, so vor der Engelsburg auf der anderen Seite der Landschaft. Die Peterskuppel erscheint eben noch über dem Rande des Janiculus.

Von dem Zauber dieses Bildes befangen, hätten wir fast den neuen Wohnsitz der Lincei vergessen, dessentwegen wir gekommen waren. Der Corsini-Palast war mir übrigens schon aus früherer Zeit bekannt. Seine jetzige Gestalt erhielt er unter Clemens XII., welcher ihn in den zwanziger Jahren des 18. Jahrhunderts für seinen Neffen, den Cardinal Corsini, umbauen liess. Der Eindruck, den das Gebäude macht, ist von beruhigender Vornehmheit. Drei prachtvolle Einfahrten führen in das mächtige Vestibulum, in welchem man auf einer grossartig angelegten Doppeltreppe zu den oberen Geschossen des Palastes emporsteigt.

Keine gelehrte Körperschaft, keine wissenschaftliche Akademie der Welt, welche sich eines ähnlichen Wohnsitzes rühmen könnte, wie ihn die Accademia dei Lincei aus Quintino Sella's Händen

empfangen hat! Von dem Augenblicke an, in welchem Rom die Hauptstadt Italiens geworden war, hatte Sella seine ganze Kraft an die Wiederbelebung der Akademie gesetzt; er wollte nicht scheiden, ohne ihr einen Tempel als Heimstätte hinterlassen zu haben, würdig der hohen Ziele, welche seinem Geiste für die »Akademie Italiens« vorschwebten.

Am 11. Juni vorigen Jahres hat die Akademie in feierlicher Sitzung von dem Palaste Besitz ergriffen. Professor Alfonso Cossa aus Turin hielt die Festrede, welche in meisterhaften Zügen ein Bild des Lebens und der Arbeiten Quintino Sella's vor dichtgedrängter Zuhörerschaft entfaltete.

* * *

In der Physiognomie eines Menschen spielen die kleinen wie die grossen Züge ihre Rolle, und wer bestrebt ist, ein dieser Physiognomie ähnliches Bild zu geben, der wäre übel berathen, wollte er nur die grossen Züge in dasselbe aufnehmen. Neben dem mächtigen Antheile, den Sella als Staatsmann an der Entfaltung eines einheitlichen Italiens genommen hat, darf auch ein bescheideneres Verdienst des Mannes, seiner Begeisterung für die Schönheit der Natur entsprungen, nicht unverzeichnet bleiben, welches bereits einen recht heilsamen Einfluss auf die italienische Jugend geübt hat und, es kann nicht bezweifelt werden, für und für üben wird. Ich spreche von der Begründung des italienischen Alpenclubs, welcher aus seiner Initiative hervorgegangen ist.

Im Eingange dieser Skizze sind die ersten Eindrücke angedeutet worden, welche das jugendliche Gemüth unseres Freundes empfangen hat. Es wäre seltsam gewesen, wenn, was den Knaben entzückte und den Jüngling begeisterte, für den Mann seine Anziehung verloren hätte! Sella ist in der That sein ganzes Leben hindurch ein leidenschaftlicher Alpenwanderer geblieben, und wenn man mit ihm zusammentraf, so hatte er gewiss immer eine neue, besonders interessante Excursion *in petto*. Im Herbst 1858, als ich Sella kennen lernte, war es der Monte Viso, welcher seine ganze Einbildungskraft gefangen hielt. Nun ist aber auch dieser Berg ein Machthaber, dem man sich schon gefangen geben kann! Wer jemals die piemontesische Ebene betreten hat, erinnert sich der den westlichen Horizont begrenzenden vielgipfeligen Gebirgskette, aus welcher, je nach der Stellung des Ausblickenden in leichter Verschiebung, die mächtige, schöngestaltete Pyramide des Monte Viso, ungezählte Spitzen und Zinnen und Zacken der Umgebung weit überragend, majestätisch emporstrebt. Den Römern war der Monte Viso wohl bekannt; sie nannten ihn *Mons Vesulus*; er gehört also zu der verhältnissmässig kleinen Anzahl

von Häuptern der Alpen, deren antike Namen auf uns herabgekommen sind. Die Erhaltung der Bezeichnung *Mons Vesulus* mag allerdings wohl auch dem Umstande zuzuschreiben sein, dass aus diesem Berge der grösste der italienischen Flüsse, der Po, entspringt. In der That wird der Berg sowohl von Plinius — *Padus e gremio Vesuli Montis* — als von Pomponius Mela — *Padus ab imis radicibus Vesuli Montis* — in Verbindung mit dem Po genannt. Virgil, der ihn den »föhrentragenden« nennt, gedenkt der auf dem Berge hausenden Eber in einem Gleichnisse zwischen dem ernsten Kriegsspiel und dem heiteren Waidwerk:

Ac velut ille canum morsu de montibus altis
Actus aper multos Vesulus quem pinifer annos
Defendit . . .

Man sieht, dem Monte Viso fehlt auch der klassische Hintergrund nicht!

Nach mehrfachen Plänen, die nicht zur Ausführung gelangten, kam Sella's Ersteigung des Monviso endlich im August des Jahres 1863 zustande.

Die Dinge lagen allerdings wesentlich anders als im Jahre 1858. Der Monte Viso war inzwischen nach einander von zwei kühnen englischen Bergsteigern, William Matthews (1861) und Tuckett (1862), erstiegen worden. Sie hatten die Auffahrt von der französischen Seite aus und mit schweizerischen Führern ausgeführt. So tiefgewurzelt aber war die Ueberzeugung, dass der Gipfel des Monviso unerreichbar sei, dass die italienischen Anwohner des Berges den ganz unzweifelhaften Angaben der Engländer keinen Glauben schenken wollten. Eine neue Ersteigung von der italienischen Seite aus und mit italienischen Führern musste daher auch schon aus diesem Grunde immer noch als eine höchst lohnende Aufgabe erscheinen.

Eine reizende Beschreibung derselben hat Sella in Gestalt eines Briefes an seinen Freund Gastaldi mitgetheilt[1]), in welcher sich wieder die Vielseitigkeit des Mannes und die Mannichfaltigkeit seiner Interessen glänzend bekunden. Geologische Betrachtungen wechseln mit botanischen Untersuchungen ab, und wenn die Barometerstände sorgfältig registrirt sind, giebt man sich mit voller Seele den mächtigen Eindrücken der grossartigen Natur hin.

Sella's Gefährten bei dieser Expedition waren der Graf S. Robert, dessen Bruder Giacinto und der calabresische Deputirte Barracco, Alle durch viele Bergfahrten für die Aufgabe wohl vorbereitet. Am

---

[1]) *Una salita al Monviso. Lettera di Quintino Sella a B. Gastaldi. Torino 1863.* Eine deutsche Uebersetzung dieses Aufsatzes findet sich in der Zeitschrift für allgemeine Erdkunde 1864.

10. August Morgens 5 Uhr war die Gesellschaft von Saluzzo aufgebrochen, zu Wagen gegen 9½ Uhr in Sampeyre und etwas nach Mittag in Torrette angelangt, wo die Fahrstrasse zu Ende geht. Von hier begann die Fusstour. In einer halben Stunde erreichte man am Zusammenflusse der Wildbäche Chianale und Varaita Casteldelfino, den vorletzten bewohnten Ort, welcher nach Sella's Beobachtungen 1323 m über dem Spiegel des Meeres liegt. Dort blieb man den Rest des Tages, um die letzten Vorbereitungen zu treffen. Mit Hülfe des Geistlichen, der, selber ein trefflicher Bergsteiger, sich lebhaft für das Unternehmen interessirte, wurden drei Führer gewonnen, welche das Gebirge gut kannten, obwohl sie niemals bis zur Spitze des Monviso gelangt waren. Das nicht unerhebliche Gepäck, die Zelte, die wissenschaftlichen Instrumente, war auf nicht weniger als sieben Träger vertheilt.

Von Casteldelfino begann der eigentliche Aufstieg. Der Weg führt noch immer durch Getreideland, bis über das Dörfchen Villaretto hinaus. In dieser Höhe zeigt sich begreiflicherweise auch noch ein kräftiger Baumschlag, besonders längs der Wasserläufe; zunächst sind es Lärchen, höher hinauf erscheint neben Ahorn und Eberesche prachtvoller Föhrenwald. Das Epitheton *pinifer* ist also vollständig gerechtfertigt, die Eber des Virgil sind jedoch der Gesellschaft nicht zu Gesichte gekommen. Bei einer Quelle — fontana dei Gorghi genannt — wurde gefrühstückt. Die Quelle hatte 5° C., das Barometer zeigte, dass man eine Höhe von 2374 m über dem Spiegel des Meeres erreicht hatte, also von Casteldelfino an bereits über 1000 m gestiegen war. Man befand sich jetzt oberhalb der Baumregion, und das Vordringen, welches bisher mit Leichtigkeit von Statten gegangen war, erwies sich plötzlich so schwierig, dass man begriff, wie der Monviso so lange für unbezwinglich gehalten werden konnte. Der Boden besteht aus losem Geschiebe, und auf diesem liegen vielfach zerstreut grosse Steinblöcke umher, welche sich, sobald sie der Fuss zum Stützpunkt wählte, in Bewegung setzten. Der Aufstieg war daher nicht nur höchst beschwerlich, sondern auch mit Gefahr verbunden. Die Wanderer erreichten gleichwohl ziemlich frühzeitig eine Höhe von 2943 m, in welcher sie am Ufer eines kleinen Sees zu übernachten beschlossen. Wohl hätte man noch etwas höher steigen und dadurch die Anstrengungen des folgenden Tages vermindern können, wenn nicht die Träger, welche an demselben Abend nach Casteldelfino zurückkehren mussten, gefürchtet hätten, zu tief in die Nacht hinein zu kommen. Während die Zelte geschlagen und das Mahl bereitet wurde, erklommen die Gefährten eine naheliegende Anhöhe — Passo delle Sagnette genannt —, wo sich vor ihnen ein Panorama entrollte, welches die Gebilde der kühnsten Phantasie weit hinter sich liess.

In der Ferne zeigte sich die Ebene des Po mit mehreren Städten; man unterschied deutlich die Strassenzüge, welche sie verbinden, und die Flüsse, welche sich wie Silberfäden durch die Landschaft schlängeln; darüber hin die Kette der Alpen, deren Gipfel von dieser Höhe aus gesehen bescheidenen Hügeln gleichen; den Ausblickenden zu Füssen — man hätte denken können, durch einen Steinwurf zu erreichen — die beiden Seen, aus denen Lenta und Po entspringen; in nächster Umgebung auf der einen Seite schroff abfallende Felswände, in bodenlosen Abgründen sich verlierend, auf der anderen Steinpyramiden, schwindelhoch in die Lüfte ragend. Wuchtige Felsmassen schienen durch kaum mehr als dünne Fäden an dem Gebirge festgehalten, und scharf zugespitzte Felskegel, fürchtete man, würden bei der leisesten Berührung in die Tiefe stürzen. Auch der felsige Vorsprung, auf welchem die Gesellschaft stand, war so zerklüftet, dass es nicht gerathen schien, ihn mehr als nöthig zu erschüttern. Und über der ganzen Landschaft lagerte jene Grabesstille, welche im Hochgebirge, wenn menschliche Wohnungen und Wälder und Bäche weit unter uns liegen, einen so tiefen Eindruck macht. »Doch welch thörichter Versuch«, ruft Sella aus, »solche Herrlichkeit zu schildern! Nur eine Feder hätte das gekonnt, die Feder Dante's«.

Am nächsten Morgen, als der Tag kaum graute, war die ganze Gesellschaft auf den Beinen; die eigentliche Aufgabe lag jetzt vor ihr. In kurzer Frist war man im Bereiche des Eises. Der Gletscher bot anfangs wenig Schwierigkeiten, aber schon nach höchstens einer Stunde wurde er so steil, dass man nicht mehr weiter steigen konnte. Es blieb nichts Anderes übrig, als die Axt zu Hülfe zu nehmen und Stufen in das Eis zu hauen. Nicht weniger als eine viertel Meile musste auf diese Weise zurückgelegt werden, wodurch ein höchst unliebsamer Aufenthalt entstand. Der Schnee, welcher hier stellenweise auf dem Gletscher lag, zeigte häufige Fussspuren von Gemsen, welche als Nachfolger der Virgil'schen Eber die Höhen des Vesulus in Besitz genommen haben. Die Gemsen selber hat die Gesellschaft ebenso wenig wie die Eber angetroffen.

Nachdem sie den Gletscher bewältigt hatten und noch einige Zeit weiter gestiegen waren, hatten die Wanderer sich dem Gipfel des Berges bereits erheblich genähert; das weitere Vordringen begann jedoch nunmehr auch fast unüberwindliche Schwierigkeiten zu bieten. Man musste jeden Augenblick gewärtig sein, an einer Stelle anzulangen, wo man genöthigt sein würde, umzukehren, was möglicherweise durch den Verlust an Zeit die ganze Expedition vereitelt hätte. Es schien deshalb angezeigt, einen der Führer vorauszusenden, damit er das Terrain recognoscire. Nach Verlauf von nahezu einer halben Stunde brachte

der Führer gute Botschaft. Er hatte zwar den Gipfel noch nicht erreicht, war ihm jedoch ohne unübersteigliche Hindernisse eine grosse Strecke näher gelangt. Die Wanderer setzten sich daher alsbald in Bewegung, mussten aber jetzt Hände und Füsse gebrauchen, um höher zu kommen, denn der Fuss allein fand auf dem den steil ansteigenden Berg bedeckenden Gerölle keinen festen Stützpunkt mehr. Der Aufstieg brachte von nun an wirkliche Gefahr, und Sella, der Erfahrenste in der Gesellschaft, bestand daher auf der Anwendung des Hülfsseils, mit welchem sich die Führer und die Freunde an einander banden: er hatte schon bei früheren Alpenfahrten den Nutzen dieser Vorrichtung kennen gelernt. Auch diesmal rettete sie einem der Gefährten, Hrn. Giacinto S. Robert, der in's Straucheln gerathen war, unzweifelhaft das Leben.

Indessen nahte man auch bereits dem allerdings durch vorspringende Felsen noch verdeckten Gipfel des Monte Viso. Die Spitzen der Seealpen begannen tiefer und tiefer hinabzusinken, mit jedem Schritte erweiterte sich der Horizont. Schon liessen sich die einzelnen Thäler unterscheiden, welche in das Po-Thal einmünden, und die Gebirgszungen, welche sie von einander trennen, hätten für unbedeutende Hügel gehalten werden können. An einer besonders schönen Stelle, wo der Fels steil abfiel und Hunderte von Metern tiefer die beiden Seen, aus denen Po und Lenta ihren Ursprung nehmen, sich wieder zeigten, wurde Halt gemacht. Erschöpft von den Anstrengungen des letzten Steigens, verlangte man nach einer Stärkung. Allein es durfte auch nicht gezögert werden; bis zur Stunde war das Wetter prächtig gewesen, schon begann sich indessen das Thal in weisse Nebel einzuhüllen, welche von dem Winde mit beängstigender Schnelligkeit nach der Spitze des Berges emporgetrieben wurden. Man musste eilen, ihnen zuvorzukommen, war man ja doch auch nicht mehr weit vom Ziele. In der That, in weniger als einer halben Stunde war der Gipfel des Monte Viso erreicht, — und in einem Augenblicke waren Zweifel, Besorgniss, Müdigkeit vergessen!

Nun aber harrte der Gefährten eine bittere Enttäuschung, wie sie der Alpenwanderer leider nur allzu häufig hinnehmen muss. Gleichzeitig mit ihnen war der Nebel oben angelangt, und schnell hatte sich auch die Ferne ihrem Blick entzogen.

Bedenkt man, dass der Monte Viso in ganz Piemont und selbst von dem Dache des Doms zu Mailand sichtbar ist, so lässt sich ermessen, welches Bild sich dem von seinem Gipfel Ausblickenden bei klarer Luft darbieten muss. Aber, wie Sella sehr richtig bemerkt, ist die Thalsicht von einem hohen Berge nicht einmal, was am meisten lohnt; die Einzelheiten verschwimmen in einander. Den mächtigsten Eindruck empfängt man von den Gipfeln in der näheren

und ferneren Umgebung, welche die Höhe, auf der man sich befindet, erreichen oder überragen. Dies Alles ging leider unseren Wanderern verloren.

Der Nebel war nachgerade so dicht geworden, dass man nur noch die Gegenstände in nächster Nähe unterscheiden konnte, unter denen die Führer allerdings alsbald zu ihrem nicht geringen Missvergnügen den »steinernen Mann« entdeckten, welchen William Matthews vor zwei Jahren dort oben zurückgelassen hatte. Um sich vollständig zu orientiren, musste die Gesellschaft den Compass zu Hülfe nehmen. Auf diese Weise wurde festgestellt, dass man sich auf der westlichen Spitze des Berges befinde. Zeitweise, wenn sich der Wolkenschleier etwas lichtete, wurde in der That auch die östliche Spitze sichtbar; sie ist von der westlichen durch einen schmalen Gebirgsgrat getrennt. Auf diesem gelang es einem der Führer, die östliche zu erreichen. Sella wäre ihm gerne gefolgt, die Witterung und die vorgeschrittene Stunde mahnten indessen dringend, die Rückkehr nicht länger aufzuschieben. Man beeilte sich daher, die nöthigen Barometerbeobachtungen zu machen, welche die Höhe des westlichen Gipfels des Monte Viso zu 3857 m ergaben. Sella lässt es unentschieden, ob die östliche Spitze höher oder niedriger ist.

Und nun wurde der Rückweg angetreten. Dieser bot grössere Schwierigkeiten als der Aufstieg, schon des Nebels wegen, aber auch, weil die Tiefe der Abgründe, an denen man vorüberschritt, mehr sichtbar wurde. Gleichwohl langte man ohne irgend welchen Zwischenfall bei den Zelten an, um nach einer trefflichen Nachtruhe am nächsten Tage schon ziemlich früh wieder in Casteldelfino einzutreffen, wo man der Wanderer wegen nicht ganz ohne Sorge gewesen war.

Ich habe von dieser Ersteigung des Monte Viso etwas eingehender berichtet, weil sie Veranlassung zur Gründung des italienischen Alpenclubs, des Club Alpino, gewesen ist.

Am Schlusse seines Briefes an Gastaldi kommt Sella auf den englischen und auf den österreichischen Alpenverein zu sprechen, er rühmt die grossen Vortheile, welche diese Vereine ihren Mitgliedern bieten, die Dienste, welche sie der Wissenschaft bereits geleistet haben und noch leisten. Sollte nicht, fragt er, ein ähnlicher Verein auch in Italien möglich sein? Die schönsten Gipfel des Hochgebirges gehören unserem Vaterlande an, sie sind bis jetzt fast nur von Anglosachsen erstiegen und erforscht worden. Ist es nicht beschämend für uns, dass sie unsere Berge besser kennen als wir selber? Die Nordländer behaupten, dass wir Sinn nur für die Kunst, nicht für die Natur besitzen. Versuchen wir es, ihnen zu beweisen, dass diese Ansicht eine irrige ist! Die italienische Jugend, wenn sie erst einmal den Alpenstock in die Hand genommen hat, wird bald keine grössere Befriedigung, keinen edleren Ehrgeiz kennen, als die herrlichen Alpen,

um welche uns die ganze Welt beneidet, bis in die entferntesten Thäler hinein, bis zu den höchsten Gipfeln hinauf, nach allen Richtungen hin, zu durchstreifen.

Der Gedanke zündete. Sella's Brief an Gastaldi wurde von einem Ende Italiens bis zum anderen mit Begeisterung gelesen. Schon nach Verlauf von zwei Monaten war der Club Alpino in aller Form begründet; bei der ersten Jahresversammlung am 23. October 1863 in Turin waren bereits 230 Mitglieder in seine Listen eingetragen. Unter Sella's Präsidentschaft entwickelte sich der neue Verein in glücklichster Weise. Nach Mittheilungen, welche ich meinem Freunde Luigi Gabba, einem der Begründer der Mailänder Section des Clubs, verdanke, zählt der Verein heute nicht weniger als 3520 Mitglieder, welche 31 Sectionen angehören. Die Constitution des Clubs ist eine föderative. Die einzelnen Sectionen sind in ihren Districten unabhängig; nur die Geschäfte von allgemeinem Interesse, wie z. B. die Veröffentlichung der Monatsrevue und des Jahresberichtes, besorgt die Centraldirection in Turin, welcher zu diesem Ende drei Fünftel der ganzen Einnahme zufliessen. Die Thätigkeit des Club Alpino ist eine bewunderungswürdige gewesen. Bis zum Ende vorigen Jahres hatte er nicht weniger als 42 Zufluchtsstätten (*Rifugi*) erbaut. Viele dieser Rifugi, wie z. B. der von der Section Rom in den Abruzzen erbaute, welchen der Verfasser dieser Skizze bei einer Ersteigung des Gran Sasso d'Italia im vorigen Herbste kennen lernte, sind äusserst substantiale Häuser, welche dem Wanderer treffliche Unterkunft bieten. Verschiedenen derselben hat man, in dankbarer Erinnerung an den Gründer des Clubs, den Namen Quintino Sella beigelegt, so einem Rifugio am Montblanc, so einer Hütte am Lyskamm in der Rosa-Kette. Ein Rifugio Quintino Sella ist endlich neuerdings noch von der Società Alpina Friulana auf dem Jôs del Montasio in der Provinz Udine errichtet worden. Noch ist es dem Club Alpino zu verdanken, dass man heute in allen Theilen Italiens ganz vorzügliche Gebirgsführer findet, deren Gewandtheit, Ausdauer und Zuverlässigkeit in ehrenvoller Weise durch die Thatsache bezeugt wird, dass der Engländer Whymper sich seine Führer in Italien suchte, als er nach Südamerika ging, um den Chimborazo zu ersteigen.

Sella pflegte auf die Ersteigung des Monte Viso mit Vorliebe zurückzukommen, eben weil sie ganz eigentlich Veranlassung zur Gründung des Club Alpino gegeben hat. Sie ist aber keineswegs die kühnste und gefährlichste Excursion gewesen, welche er unternommen hat. Unter den in jüngeren Jahren ausgeführten verdient die Ersteigung des heimathlichen Monte Rosa genannt zu werden, bei welcher ihn sein dreizehnjähriges Söhnchen begleitete, sowie die des Breithorn, welches die Italiener unter dem Namen Monte Cervino kennen. Auf letzterem hatte Sella ein gefährliches Abenteuer zu bestehen, dessen in

dem Briefe an Gastaldi flüchtig gedacht wird. Auf dem Breithorngletscher fand man das Eis in hohem Grade zerklüftet; daher hatte sich die Gesellschaft — Sella, sein Reisegefährte, sowie zwei Führer — mit dem Hülfsseil an einander gebunden. Diese Vorsicht war nicht umsonst getroffen worden. Sella's Reisegefährte hatte das Unglück, auszugleiten und in eine breite, mehrere hundert Meter tiefe Eisspalte zu stürzen; einen der Führer hatte er mit sich hinabgezogen. Beide hingen schwebend über dem Abgrund und wurden, wunderbar genug, von Sella, der seinen Alpenstock tief in das Eis gebohrt hatte, nicht weniger als dreiviertel Stunden lang an dem Seile festgehalten, bis sie mit Hülfe des zweiten Führers glücklich wieder auf die Beine gebracht waren.

Von seinen späteren Bergfahrten sei hier nur noch die 1879 in Begleitung seiner Söhne von der italienischen Seite aus unternommene Ersteigung des Montblanc erwähnt. Schon bei der Abreise von Rom hatte sich Sella unwohl gefühlt, aber gerade von dem Aufenthalte in den Bergen Besserung erhofft. Am ersten Tage des Aufstiegs war die Gesellschaft in einer Höhe von 3200 m bis zur Alpenhütte von Aiguille grise gelangt, in der man erwünschtes Unterkommen fand. In der Nacht aber hatte sich bei Sella ein heftiger Fieberanfall eingestellt, so dass er am nächsten Morgen an die Fortsetzung der Excursion nicht denken durfte. Indessen konnte er sich nicht entschliessen, den Montblanc aufzugeben. Er schickte die Söhne, die bereits selber kühne Bergsteiger geworden waren, mit einigen Führern voraus und blieb vierundzwanzig Stunden lang in der Hütte liegen, um sich zu erholen. Am dritten Tage, obwohl noch keineswegs hergestellt, machte er alsdann den Versuch, die Spitze des Berges zu gewinnen. Allein die Aufgabe ging doch über seine Kräfte, und er war schliesslich genöthigt, in einer Höhe von 3800 m unter freiem Himmel zu übernachten, hatte dafür aber auch endlich am vierten Tage die Genugthuung, den ersehnten Gipfel zu erreichen [1]).

Die Ersteigung des Montblanc war die letzte von Sella's grossen Alpenfahrten; von da ab war er durch seinen Gesundheitszustand, der nachgerade Vieles zu wünschen übrig liess, gezwungen, sich mit minder anstrengenden Excursionen zu begnügen. Die Lust am Alpenwandern ist ihm aber bis zuletzt geblieben; auch hat er niemals aufgehört, dem Club Alpino seine warme Theilnahme zu widmen. Selbst wenn unerträglicher Arbeitsdruck auf ihm lastete, hatte er immer noch Zeit für diese seine Lieblingsschöpfung übrig. Als Präsident des Vereins hat er bei den Jahresversammlungen fast ausnahmslos den Vorsitz geführt. Die Ansprachen, die er bei solchen Gelegenheiten

---

[1]) Cambray-Digny Tommaso, *Quintino Sella, discorso pronunziato a Firenze.*

hielt, bezeugen stets den idealen Standpunkt, von dem aus er die Aufgaben des Alpenvereins betrachtete.

Hören wir, wie er den Alpinismus — um ein Wort zu gebrauchen, welches sich in Italien eingebürgert hat — als Bildungsmittel auffasst.

»Die Alpen«, sagt er in der Rede, mit welcher er 1874 die Versammlung in Turin eröffnete, »die Alpen bieten eine solche Fülle des Grossartigen und Staunenswerthen, dass selbst der äusseren Eindrücken minder Zugängliche von ihrem Anblicke ergriffen wird. Die mächtige Wirkung, welche der Eintritt in die Alpenwelt zunächst auf unser Gemüth ausübt, erstreckt sich schnell auf unsere intellectuellen Fähigkeiten, die Wissbegierde, das Verlangen nach der Erkenntniss der Erscheinungen und der Ursachen der Erscheinungen wird geweckt. Von dem, was man alltäglich sieht, sucht man sich kaum Rechenschaft zu geben; die Gewohnheit erzeugt Gleichgültigkeit. Aber ein ungewohntes Schauspiel, ausserordentliche Dinge, die uns noch nicht zu Gesicht gekommen sind, erregen Wissensdurst, fordern zum Nachdenken auf, und so kommt es, dass Excursionen im Hochgebirge ähnliche Vortheile bieten wie lange Reisen. Welche Anschauungen, welche Vorsätze, welchen Antrieb zum Studium und zur Forschung bringen wir nicht von einer Wanderung durch die Alpen mit nach Hause! Welche Fülle neuer Gedanken wird nicht in unserem Geiste entzündet, ob wir Naturforscher, Künstler, Dichter oder Philosophen seien!«

In ganz ähnlichem Sinne hat er sich zwei Jahre später auf dem Congresse von Rivoli ausgesprochen. »Das Schöne und Grosse wirkt zunächst auf unsern Verstand, dann aber in Folge jenes geheimnissvollen Zusammenhanges aller menschlichen Lebensäusserungen auch auf unsere moralische Natur. Bewährte Genossen, greift in Euere Erinnerung zurück! Niemals auf Bergeshöhen ist ein unlauterer Gedanke durch Euere Seele gezogen; dort sind alle Bestrebungen dem Guten, dem Edlen, in einem Worte der Tugend zugewendet. Ich zweifle, ob je das Gemälde, die Statue des berühmten Künstlers, die Sinfonie des grossen Meisters, die Schrift des Weisen, der hinreissende Vortrag des Redners auf den Geist des Menschen einen so tiefen, einen so bewältigenden Eindruck hervorbringt, wie ihn der Anblick der Natur von hohem Alpengipfel in seiner Erinnerung zurücklässt. Wohl darf man sagen, dass der Wahlspruch *excelsior*, wie in der physischen Welt, so auch auf intellectuellem und moralischem Gebiete unser Führer sein sollte«.

»Wenn ich mich nicht täusche, Genossen, so üben unsere Wanderungen im Hochgebirge einen wohlthätigen Einfluss nicht nur auf den Körper, indem sie die Folgen der sitzenden Lebensweise ausgleichen, welche die heutige Civilisation uns auferlegt, sondern auch auf Geist

und Gemüth, indem sie der maasslosen Jagd nach materiellen Gütern eine heilsame Grenze stecken.«

* * *

Von den einfachen Lebensformen Sella's, wie sie sich in seinem elterlichen Hause gestaltet hatten, ist schon Eingangs dieser Skizze die Rede gewesen. Die glänzende Laufbahn des Mannes hatte in dieser Beziehung keine Aenderung herbeigeführt. Der Minister wohnte und lebte in Florenz und Rom, wie der Professor in Turin gewohnt und gelebt hatte. Allerdings war er in Rom etwas höher gezogen. Während er in Turin den zweiten Stock innegehabt hatte, lag sein römisches Quartier im fünften. Es wollte der Treppen kein Ende nehmen in diesem Palazzo Tenerani [1]). Eines Tages waren wir bei Sella zu Tisch; einer der Geladenen, ein etwas wohlbeleibter Herr, nahezu erschöpft von dieser Alpenfahrt, rief keuchend: »Aber, bester Freund, warum sind Sie nicht in den sechsten Stock gezogen?« »Das Haus hat nur fünfe« erwiderte Sella lachend. Diese hochgelegene Wohnung war die Verzweiflung zumal auch der fremden Diplomaten: »*Monsieur le Ministre loge au premier en descendant du ciel*« war das Bonmot, welches umlief. Aber nicht nur die Wohnung, überhaupt die Einfachheit und Anspruchslosigkeit des Mannes setzten Jeden in Erstaunen. Die Herren von der Haute Finance zumal, welche nach Rom gekommen waren, um mit dem Minister zu verkehren, wollten es kaum glauben, dass man Geschäfte, bei denen es sich um viele Millionen handelte, bei einem frugalen Mittagsmahle *à la fortune du pot* oder gar *au restaurant* besprechen könne.

---

[1]) Während diese Blätter durch die Presse gehen, läuft von Rom die Nachricht ein, dass die Municipalität am Jahrestage von Sella's Tode (März 14.) an seinem Wohnhause, dem Palazzo Tenerani (Ecke der Via Nazionale und der Via delle quattro Fontane), eine Gedächtnisstafel wird befestigen lassen. Die Inschrift, von seinem Freunde Finali verfasst, lautet wie folgt:

QUINTINO SELLA
MINISTRO DEL RE VITTORIO EMANUELE II
CONSIGLIATORE PRECIPUO
CHE LE ARMI NAZIONALI LIBERASSERO
NEL XX SETTEMBRE MDCCCLXX
LA CAPITALE D'ITALIA
DEPUTATO IN PARLAMENTO PRESIDENTE DE'LINCEI
PROMOVENDO LA NUOVA GRANDEZZA DI ROMA
E L'INCREMENTO DELLE SCIENZE
ABITÒ PER DIECI ANNI QUESTA CASA
S. P. Q. R. MDCCCLXXXVI.

Womöglich noch grössere Einfachheit herrschte in dem mit der Fabrik verbundenen Wohnhause zu Biella. Allerdings besitzt die Familie auch, auf der Abdachung des Gebirges gelegen, eine prächtige Villa, welche durch Umbau aus dem alten Kloster San Girolamo entstanden ist. Allein Sella ist dort niemals heimisch geworden. Wenn er nach Biella kam, bezog er die Behausung neben der Fabrik, wo man unaufhörlich den Gang der Wasserräder hörte. Dort war er von den Erinnerungen an seine Jugend umgeben, dort hatte auch, was mehr war, seine Mutter, an der er mit unendlicher Zärtlichkeit hing, ihren Wohnsitz aufgeschlagen. Die innere Einrichtung dieses Hauses war von fast primitiver Schmucklosigkeit. Die Ausstattung des grossen Raumes im Mittelgeschosse, wo sich die Familie zu versammeln pflegte, hätte Jeder eine einfach bürgerliche genannt. Die meisten Möbelstücke mochten noch aus der Zeit herrühren, in welcher Sella's Eltern das Haus gebaut hatten. Nur der grosse Flügel stammte aus einer neueren Periode. Auch die Photographieen an den Wänden waren neueren Datums. Sie zeigten alsbald, woran sein Herz am meisten hing. An der Hauptwand prangte das Bildniss der ehrwürdigen Frau, welche einst in jungen Jahren mit ihrem zehnjährigen Quintino und seinen fröhlichen Geschwistern in diese Räume eingezogen war, und um dieses Bildniss, in denselben Rahmen gefasst, ein reicher Kranz von Bildern ihrer Kinder, ihrer Enkel, ihrer Urenkel; waren ihrer doch mehr als hundert, welche sie mit dem Namen »Mutter« nannten! Aber Sella hatte noch eine zweite Mutter, Roma geheissen; an sie erinnerten die bekannten langgestreckten Photographieen des Colosseums und des Forums. Fast befremdlich konnte es auf den ersten Blick erscheinen, dass der Besitzer dieses Hauses, dem reiche Mittel zur Verfügung standen, sein Heim nicht mit auserlesenen Kunstwerken geschmückt hatte. Sella war jedoch der Ansicht, dass Kunstwerke nicht dem Einzelnen, sondern dem Volke, der ganzen Menschheit angehören sollten, und so kam es, dass der kunstsinnige, kunstverständige Mäcen, der als Minister einst lieber noch einen Krieg mit Oesterreich führen, als ihm die Madonna del Granduca überlassen wollte, selber keine Kunstschätze besass. Eine Ausnahme machte indessen eine schöne Madonna von Luca della Robbia, welche er einst geschenkt erhalten hatte, und auf die er grossen Werth legte.

Das alte Fabrikhaus am Cervo — *il lanificio*, wie es in Biella hiess — hat nie aufgehört, auf Sella eine mächtige Anziehung zu üben. Wie sehr ihm die zahlreichen Aufgaben, die mit dem Einzuge in die ewige Stadt an ihn herangetreten waren, am Herzen lagen, so war er gleichwohl jedes Mal glücklich, wenn er mit den Seinigen nach Norden aufbrechen konnte; zählte doch die Mutter sehnsuchtsvoll die Tage bis zum Eintreffen der Familie in Biella! Der edlen Frau ist es

lange vergönnt gewesen, sich in dem Ruhme ihres Sohnes zu sonnen; so gross war ihr indess auch das Bedürfniss, ihn von Zeit zu Zeit zu sehen, dass sie schon hochbetagt den weiten Weg nach Rom nicht scheute, um einige Stunden mit ihm zu verleben. Ihr Geist hatte sich bis in das späteste Alter frisch erhalten. In ihre letzten Lebensjahre fällt ein Besuch des Königs Humbert bei Sella, während er in Biella weilte. Beim Abschiede — so erzählt man mir — sagte Sella zum Könige: »Wenn der Höchste im Lande das Haus eines Bürgers besucht, so hat dieser das Recht, eine Gunst zu erbitten.« »Sie ist im Voraus gewährt,« erwiderte der König. »Meine Mutter ist alt und schwach«, fuhr Sella fort, »aber es würde sie beglücken, dem Sohne Victor Emanuel's ihre Ehrerbietung zu beweisen. Das Treppensteigen ist ihr eine grosse Mühe. Wollen Sie meine Mutter in ihren Zimmern besuchen?« Es bedarf nicht der Erwähnung, welche Freude es dem Könige bereitete, den Wunsch des Sohnes zu erfüllen.

Aber wenn Frau Rosa die Ankunft ihres Quintino und seiner Familie in Biella kaum erwarten konnte, so waren auch Andere, die dem Besuche mit Verlangen entgegensahen.

Die ganze Vetterschaft aus dem Thale, Alles was sich Freund und Bekannter nennen konnte, strömte in Biella zusammen, um den berühmten Anverwandten zu begrüssen, beziehungsweise dem einflussreichen Minister seine Aufwartung zu machen. Von diesem mannichfaltigen Verkehr im Sella'schen Hause erzählt Lessona[1]) eine artige Geschichte. Unter den Erschienenen war eines Abends einer der Oheime, welche sich dem Vorschlage, den jungen Bergingenieur in's Ausland zu senden, mit so grosser Heftigkeit widersetzt hatten. Sella hatte den alten Mann seit jener Zeit nicht mehr gesehen und eilte daher, ihn auf das Herzlichste zu begrüssen. »Ich hoffe«, sagte er, »Du grollst mir nicht mehr, dass ich damals Deinem Rathe nicht gefolgt bin«. »Gewiss nicht«, sagte der Oheim, »und doch ist es schade, dass Du nicht hast hören wollen, Du wärest ein so ausgezeichneter Tuchmacher geworden«.

Einen ganz besonderen Zauber aber übte das Erscheinen der Gäste aus der Hauptstadt auf die junge Generation von Neffen und Nichten, an denen es nicht eben mangelte; war ihr doch in dem täglichen Umgange mit den lieben Verwandten das Leben wie verwandelt! Da gab es Spaziergänge und Excursionen, wie sie sonst nicht vorkamen. Je weiter, je höher hinauf sie wollten, um so lieber war es dem römischen Oheim, der es auch nicht verschmähte, sich im Fabrikhofe gelegentlich mit dem jungen Volke in ein Ballspiel — *al pallone* — einzulassen.

---

[1]) Lessona, *Volere è potere*, 471.

Auch für die Arbeiter der Fabrik war Sella's Ankunft jedesmal ein Festtag, da sie in ihm einen der Fabrikherren begrüssten. Inhaber der Firma Maurizio Sella waren in der That die beiden Brüder Venanzio und Quintino. Venanzio war der Leiter der Fabrik, Quintino hatte eigentlich nur einmal — allerdings in eigenthümlicher Weise — einen Einfluss auf den Geschäftsgang derselben ausgeübt. In früheren Jahren hatte die Firma grosse Bestellungen der Regierung für Heer und Flotte ausgeführt. Von dem Augenblicke an, in welchem Quintino das Finanzministerium übernommen hatte, waren beide Brüder übereingekommen, fernere Aufträge der Regierung dankend abzulehnen.

Die Arbeiter in der Fabrik am Cervo hingen mit grenzenloser Verehrung an Sella; kannte er sie doch Alle beim Namen, hatte er ihnen doch Allen zahllose Beweise seines Wohlwollens und seiner Fürsorge gegeben, und wusste doch auch Jeder, wo er hinzugehen hatte, wenn er des Rathes und der Hülfe bedurfte! Diese Verehrung enstprang jedoch nicht nur dem Gefühle der Dankbarkeit, welche sie ihm schuldeten, sie war auch, und nicht zu geringem Theile, eine Folge der sympathischen Bewunderung, mit welcher sie die nie rastende Thätigkeit des Mannes erfüllte. Hatten sie doch oft genug, wenn sie am dunkelen Wintermorgen nach ihren Werkstätten gingen, die Lampe in Sella's Studirzimmer schon brennen sehen, und hatte also der Arbeiter dort oben sein Tagewerk doch noch früher als sie selber begonnen!

Nach so früh begonnenem, unablässig fortgesetztem Tagewerk war die Erholung im trauten Familienkreise am Abend eine wohlverdiente. In diesem Kreise verlebte er die schönsten Stunden. Im Schoosse der Familie gewann er die Kraft für die aufreibende Thätigkeit des öffentlichen Lebens. Quintino Sella war der glücklichste Gatte und Vater. Von seiner Gattin pflegte er zu sagen: er habe sich sein ganzes Leben lang bemüht, es sei ihm aber doch nicht gelungen, ihrer würdig zu werden. Seine höchste Aufgabe sah er in der körperlichen und geistigen Entfaltung seiner Kinder. Dafür konnte jedoch auch kein Wunsch in seiner Seele aufsteigen, ohne dass er ihm alsbald an den Augen abgelesen worden wäre.

War die Familie in grösserem Kreise d. h. mit den näheren Anverwandten versammelt, so wurde gewöhnlich viel musicirt. Sella war stets ein leidenschaftlicher Verehrer der Musik geblieben. War nur die engere Familie in kleinem Kreise vereinigt, so beschäftigte man sich zumal mit Lectüre. Von dem, was in Italien, aber auch im Auslande Bemerkenswerthes in letzter Zeit erschienen war, fehlte nicht leicht etwas. Aber es war nicht die Tagesliteratur allein, die sich dort vertreten fand, Sella las mit Vorliebe ältere Werke, namentlich die

römischen Classiker. Den Horaz hatte er immer auf dem Tische liegen. Er war denn auch gern, und immer glücklich, mit einem Citate bereit.

Es giebt ein Bild des Geistes, welcher in diesem Hause wehte, wenn ich erzähle, was Sella an einem seiner letzten Geburtstage als Angebinde von seinen beiden Töchterchen erhielt. Die ältere, Eva, recitirte ihm eine Epistel des Horaz, die jüngere, Sita, liess ihm die Wahl, welchen von zwölf Gesängen der *Divina Commedia* sie declamiren solle.

Sella hatte sich in den späteren Jahren seines Lebens wieder viel mit den Plautinischen Komödien beschäftigt. Besonderen Gefallen hatte er an den »*Captivi*« gefunden, welche durch Lessing's Bearbeitung auch in Deutschland vielfach bekannt geworden sind. Man war übereingekommen, diese Komödie, welche zeigen soll, dass der Mensch ein Spielball ist in der Hand des Schicksals — *fortuna humana fingit et artat ut lubet* — in lateinischer Sprache zur Aufführung zu bringen. Die Rollen waren schon vertheilt, Sella hatte die des alten Hegio übernommen.

Die Hand des Schicksals hat es anders gefügt. An dem Tage, an welchem die Aufführung stattfinden sollte, war Quintino Sella bereits nicht mehr unter den Lebenden.

* * *

Meine Skizze naht sich ihrem Ende. Nur wenige Blätter noch, und ich muss von meinem Freunde Abschied nehmen. In solchem Augenblicke zieht der langjährige mannichfaltige Verkehr mit dem unvergleichlichen Manne nochmals an meinem Geiste vorüber. Ein gütiges Geschick hat mich zu den verschiedensten Zeiten und an den verschiedensten Orten mit Sella zusammengeführt. Bei einigen dieser Begegnungen sei mir gestattet, noch im Fluge zu verweilen.

Die deutsche chemische Gesellschaft, als sie kurz nach Liebig's Tode die Errichtung seines Standbildes in die Hand nahm, hatte Sella, der ein grosser Verehrer des berühmten Chemikers war, alsbald in die internationale Jury gewählt, welche die Entwürfe für das Liebigdenkmal beurtheilen sollte. Als die Jury im August 1878 in München zusammentrat, war Sella der einzige von den sechs auswärtigen Mitgliedern, welcher erschienen war. Er hatte den weiten Weg von Rom nicht gescheut, um die von ihm übernommenen Verpflichtungen zu erfüllen. Sein lebhaftes Interesse für das Denkmal hatte er übrigens auch schon früher in unzweideutiger Weise zu erkennen gegeben. Unmittelbar nach dem Aufrufe unserer Gesellschaft war Sella dem internationalen Denkmalcomité beigetreten, indem er gleichzeitig einen sehr erheblichen von ihm gesammelten Beitrag eingesandt hatte. Auf welche eigenthümliche Weise diese Summe

zusammengekommen war, habe ich erst später erfahren. Als Minister genöthigt, einer Unzahl von Sitzungen beizuwohnen, hatte sich Sella, der den Goldstaub der Zeit zu schätzen wusste, vergeblich bemüht, seinen Collegen das verspätete Erscheinen abzugewöhnen. Man war schliesslich übereingekommen, dass, wer das akademische Viertel überschritte, als Strafe eine Lira zu bezahlen habe. Als das Ministerium Lanza-Sella abtrat, warf sich die Frage auf, was mit der gesammelten Summe anzufangen sei, und Sella schlug vor, sie dem Liebigdenkmal zu überweisen, ein Vorschlag, der einstimmig angenommen wurde. Dem übersendeten Betrage nach muss die Conventionalstrafe recht oft bezahlt worden sein.

Mit besonderer Dankbarkeit gedenke ich noch eines längeren römischen Aufenthaltes im Frühjahre 1880, der mich mit Sella vielfach in Berührung brachte. Wir verlebten herrliche Tage. Er hatte sich von dem Unwohlsein, welches der übermässig anstrengenden Expedition auf den Montblanc gefolgt war, vollständig erholt. Seine Gesundheit liess damals nichts zu wünschen übrig. Nicht mehr Minister, war er auch von den Sitzungen im Montecitorio-Palaste nicht allzusehr in Anspruch genommen und konnte daher seine Freunde schon einmal auf ihren Ausflügen begleiten. Und welcher Genuss war es, von ihm begleitet Rom zu durchstreifen! Wie kannte Sella die Stadt und ihre Bewohner! Wie thaten sich vor ihm Thor und Thüre auf! Wie war man in seiner Gegenwart überall willkommen! Ich musste lebhaft an die Zeit zurückdenken, in der wir vor zwanzig Jahren miteinander in Turin zusammengetroffen waren. Und doch, wie verschieden war dieser römische Sella des Jahres 1879 von dem turiner Sella des Jahres 1858! Nur die Herzensgüte, das Wohlwollen und die sonnige Heiterkeit hatte sich unverändert bei ihm erhalten. Es war aber auch eine besonders frohbewegte Zeit! Gerade in jenen Tagen war in seinem Hause ein Band geschlungen worden, von dem man nur zu sprechen brauchte, um sein Antlitz alsbald in Freude erstrahlen zu sehen: sein Sohn Alessandro hatte sich mit der Tochter des Deputirten Giacomelli verlobt. Und wohl durfte sich Sella glücklich preisen, einen solchen Schatz seinem Hause gewonnen zu wissen. Am Abend eines dieser Tage waren wir bei Sella zu einem kleinen Mahle versammelt; neben den Verlobten die Eltern der Braut, ausserdem Cannizzaro und Strüver; ganz zuletzt noch war unerwartet, aber um so willkommener, Sella's langjähriger intimer Freund Scacchi aus Neapel erschienen, den eine Sitzung der Lincei nach Rom geführt hatte. Es war einer von den Abenden, die man nicht aus dem Gedächtnisse verliert. Aller Augen hingen an der lieblichen Erscheinung der Braut; in ihrem schmucklosen weissen Gewande schien sie höheren Regionen zu entstammen. Auch konnte es Einer der

Gäste nicht unterlassen, dem Vater des Bräutigams die schönen Verse Dante's in's Ohr zu flüstern:

A noi venia la creatura bella
Bianco vestita e nella faccia quale
Par tremolando mattutina stella.

Nie hab' ich meinen Freund Sella glücklicher gesehen, als an jenem Abende!

Nachdem der Verfasser in einem früheren Abschnitte dieser Skizze sein erstes Zusammmentreffen mit Sella geschildert hat, sei es ihm auch noch vergönnt, der letzten Stunde, welche er mit ihm verlebt hat, zu gedenken.

Der Frühling des Jahres 1883 hatte mir die Erfüllung eines lang gehegten Wunsches gebracht: die Reise nach Griechenland. Um die kurzen Osterferien vollständig zu verwerthen, entschlossen wir uns, meine Frau und ich, die Reise nur einmal zu unterbrechen, und fuhren daher sofort bis Ravenna, das wir bei dieser Gelegenheit kennen lernen wollten. Hierzu war nur kurze Zeit erforderlich, und schon am Abende des 30. März befanden wir uns in dem directen Coupé nach Brindisi. Nach den endlosen Wegen in Ravenna waren wir bald in Schlaf versunken, aus dem wir aber schon nach einigen Stunden durch ein ungewöhnliches Eindrängen von Fahrgästen in den Zug geweckt wurden. Alsbald tauchte auch rechts von der Bahn, etwas abseits, aus dem Dunkel eine feenhaft erleuchtete Stadt auf, mit schlanken Thürmen, die bis zu den Spitzen hinauf in glänzendem Lichte erstrahlten. Es war die Stadt Cesena, der Geburtsort des berühmten Arztes Maurizio Bufalini, dessen Standbild im Laufe dieses Tages enthüllt worden war. In wenigen Augenblicken hatte sich der Zug entleert, und die glänzende Erscheinung war wie ein Traumbild in der Dunkelheit verschwunden. Nach kurzer Zeit hielten wir von Neuem; wir waren in Rimini. Dort wurden die Insassen des directen Wagens aufgefordert, schleunigst umzusteigen, da sich die Achse bedenklich erhitzt habe. Nicht ohne Mühe fanden wir ein anderes wenig besetztes Coupé. Kaum hatten wir in demselben Platz genommen, als eine wohlbekannte Stimme unseren Namen ausrief. Es war Quintino Sella. Er hatte, einer Einladung seines Freundes Finali nach dessen Vaterstadt Cesena folgend, der Enthüllungsfeier des Denkmals Bufalini's beigewohnt und benutzte jetzt, zeitgeizend wie immer, den Nachtzug, um nach Rom zurückzukehren. Unsere Wege waren also nicht dieselben. Glücklicherweise aber zweigt sich die römische Bahn erst in der Nähe von Ancona von der adriatischen Linie ab. Es waren uns daher immer noch einige frohe Stunden gemeinschaftlicher Fahrt vergönnt. Wir

fanden Sella, seitdem wir ihn zum letzten Male in Rom gesehen hatten, sehr verändert; die schwere Krankheit, welche ihn im Frühjahre 1881 niedergeworfen hatte, war nicht, ohne tiefe Spuren zurückzulassen, an ihm vorübergegangen. Dieser Eindruck war aber schnell verwischt, sobald die Unterhaltung im Flusse war. Unser Gespräch drehte sich, wie es bei einem solchen zufälligen Zusammentreffen auf kurze Zeit nicht anders sein konnte, um mannichfaltige Dinge. Sella erzählte uns namentlich viel von dem Erwerb des Corsini-Palastes für die Accademia dei Lincei. Die Angelegenheit muss ihm viel Sorge und Mühe gemacht haben. Er kam mehrfach und mit einer gewissen Vorliebe auf dieselbe zurück; einige bezüglich derselben oben angegebene Einzelheiten sind mir in der That an jenem Abende von Sella mitgetheilt worden. Schon nahten wir indess dem Punkte, an dem wir Abschied von einander nehmen mussten. Dieser Abschied war eigenthümlich genug und charakterisirte den Mann. Heftiger Wind und starker Regen schlugen an die Fenster des Coupés. Die Aequinoctialstürme hatten noch nicht ausgetobt, und Sella fragte theilnehmend, ob wir den Schrecken der tückischen Hadria nicht mit Sorge entgegensähen. »Aber,« setzte er beschwichtigend hinzu, »die Götter haben einen Reisenden, der sich vor nahezu zweitausend Jahren in Brundusium einschiffte, auf Fürbitte seiner Freunde gütig beschirmt. Ich werde dieselben Götter auch zu Ihrem Schutze anrufen.« Und nun citirte er die herrliche Ode:

»*Sic te diva potens Cypri,*
Sic fratres Helenae, lucida sidera,
Ventorumque regat pater,
Obstrictis aliis, praeter Iapyga,
Navis: « —

Er wollte noch weiter sprechen, die folgenden Worte waren ihm jedoch entfallen. Er sann einen Augenblick nach um sie zu finden. »Aber helfen Sie mir doch,« bat er etwas erregt. Ich war mit dem besten Willen nicht im Stande. »Lieber Freund,« sagte ich, »wir kommen auf der Rückreise nach Rom, dann ergänzen wir das Citat.« »So lange wollen wir doch nicht warten,« erwiderte er, indem er seine Reisetasche aufschloss und eine kleine Ausgabe des Horaz hervorholte. »Den habe ich Gottlob immer bei mir,« sagte er. Und nun war das Stichwort alsbald gefunden, und erleichtert fuhr er fort:

» — *quae tibi creditum,*
Debes Virgilium finibus Atticis,
Reddas incolumem, precor;
Ut serves animae dimidium meae.«

In diesem Augenblicke liefen wir in den Bahnhof von Falconara ein. Der römische Zug wartete schon; es war keine Zeit zu

verlieren. Noch ein warmer Händedruck, noch ein Gruss: »*a rivederci, a rivederci in Roma*,« und Sella war im Dunkel der Nacht unseren Blicken entschwunden. Ich habe ihn nicht wiedergesehen.

* * *

Sella hatte von Jugend auf seinen kräftig angelegten Körper durch Leibesübungen jeder Art gestählt und in Folge dessen sich lange Zeit einer eisernen Gesundheit zu erfreuen gehabt. Erst seit der Uebersiedelung nach Rom waren öftere Störungen in seinem körperlichen Befinden eingetreten; namentlich hatte er während der letzten Jahre wiederholte Fieberanfälle zu bestehen. Die Aerzte glaubten diese auf die Einflüsse von Malaria zurückführen zu müssen, denen gegenüber er oft der nöthigen Vorsicht ermangelt habe; jedenfalls aber war durch unablässige Anstrengung seine Widerstandskraft gegen solche Einflüsse wesentlich vermindert. Einen ziemlich starken Fieberanfall hatte er im Jahre 1879 vor der Besteigung des Montblanc, einen noch heftigeren im Winter 1881; allein obwohl seine Freunde nicht verkannten, dass sich sein Aussehen verändert, dass seine Heiterkeit abgenommen habe, so hatte sich doch immer wieder ein Gesundheitszustand bei ihm eingestellt, den man als einen befriedigenden bezeichnen musste. Niemand hätte ahnen können, dass diese glänzende Laufbahn dem dunkelen Ziele so nahe sei. Noch in den ersten Monaten des Jahres 1884 hat er in der Akademie der Lincei regelmässig den Vorsitz geführt. Er hatte sich gleichwohl schon seit längerer Zeit unwohl gefühlt und war nicht selten von schwermüthigen Gedanken erfüllt, mitunter in Todesahnungen befangen. Auch hatte er bereits begonnen, seinen Aufenthalt in Rom möglichst zu beschränken und oft monatelang ununterbrochen in Biella zu wohnen. Im Anfange des Jahres 1884 hatten sich diese krankhaften Zustände in dem Maasse gesteigert, dass er noch im Winter Rom verliess; er hoffte, dass er sich, wie so oft schon, am besten durch einen zeitweiligen Aufenthalt in der heimischen Bergluft erholen werde. In Biella war in der That schon nach wenigen Tagen eine wesentliche Besserung eingetreten; am 8. März fühlte er sich so wohl, dass er einen Ausflug nach Sella di Mosso unternehmen zu können glaubte. Aber er musste umkehren und kam erschöpft zu den Seinigen zurück. Seltsame Visionen begannen an seinem Geiste vorüberzuziehen, welche die Familie mit Schrecken erfüllten. Er glaubte Blumen und Krystalle vor sich zu sehen. Der Anfall ging aber vorüber, und schon hatten sich die Hoffnungen der Seinigen und des Landes neu belebt. Am 13. März sendete er noch ein Telegramm ab, um den König zu seinem Geburtstage zu beglückwünschen.

Es war seine letzte Lebensäusserung. Am 14. früh Morgens war Sella aus dem Kreise der Lebenden geschieden. Er starb, von den

Seinigen umgeben in dem Hause, in welchem er viele Jahre seiner Jugend verlebt hatte. Es fehlte nicht viel, und sein Auge hätte sich in dem Vaterhause zu Sella di Mosso geschlossen, da wo er vor 57 Jahren das Licht der Welt erblickt hatte. Nur wenige Stunden nach dem Glückwunsche hatte der König bereits auch die Todesnachricht erhalten. Statt dem Glückwünschenden zu danken, konnte er nur noch den Hinterbliebenen seine Theilnahme aussprechen. Er that es in Worten, gleich ehrenvoll für den Todten wie für den Lebenden:

»Der Tod Quintino Sella's hat meine Seele mit bitterem »Leide erfüllt. Das Vaterland verliert in ihm einen seiner »hochherzigsten Söhne, die Wissenschaft einen hervorragenden »Förderer, die Dynastie einen ihrer aufrichtigsten Anhänger. »Die Erinnerung an die grossen Dienste, welche der edle »Mann meinem Hause geleistet hat, an seine lebendige Freund»schaft wird niemals in meinem Herzen erlöschen. Der »Nation wird er für alle Zeiten ein Vorbild strenger Tugend, »opfermuthiger Selbstverleugnung, unerschütterlicher Treue »bleiben. Diese hochachtungsvolle Anerkennung bezeichnet »das Maass meines Schmerzes, meines Beileids und der »Freundschaft, welche ich seiner Familie stets bewahren »werde.«

Als sich am frühen Morgen die Trauerkunde unter den Einwohnern von Biella verbreitete, bot die Stadt, so berichtet ein Augenzeuge, einen seltsamen Anblick. Die fleissigen Biellesen sind schon zeitig bei der Arbeit, und während der Arbeitsstunden ist es stille auf den Strassen. An jenem Morgen aber zeigte sich in denselben eine eigenthümliche Bewegung. Die Nachrichten aus dem Fabrikhause am Cervo hatten doch am Abende so ermuthigend gelautet, und man konnte und wollte sich daher nicht entschliessen, an den unersetzlichen Verlust zu glauben, welchen die Stadt, welchen das Land erlitten hatte. Noch glaubte man die traurige Kunde bezweifeln zu dürfen. Ueberall in den Strassen hatten sich Gruppen der Bewohner gebildet, welche sich gegenseitig befragten. Aber lange konnte man sich der schmerzlichen Wahrheit nicht verschliessen, und die eben noch hoffnungsvoll Gekommenen schlichen trostlos in ihre Wohnungen zurück. Ueberall wurden die Läden herabgelassen. Man arbeitete nicht weiter; der Verkehr hatte aufgehört. Es war, als ob der Tod jedem Hause einen Angehörigen entrissen hätte.

Inmitten der Berge, welche sich im Westen von Biella erheben, liegt, in einer Höhe von zwölf hundert Metern über dem Spiegel des Meeres, ein der Thalsohle nur wenig zugeneigtes fast ebenes Gelände. Auf drei Seiten von hohen Bergwänden eingeschlossen und nur nach

Biella zu sich öffnend, bildet dieser Ort eine stille Bucht, in die man froh ist aus dem Wogendrange des Lebens zu flüchten. Schon seit Jahrhunderten hat dort die Frömmigkeit und der Wohlthätigkeitssinn der Bevölkerung ein Sanctuarium errichtet mit grossen Baulichkeiten, welche wohl an drei tausend Personen Unterkunft gewähren. Wie in früheren Zeiten, so findet auch heute noch ein Jeder dort oben freies Asyl, ob ihn ein religiöses Bedürfniss hinführe, ob er von Schicksalsschlägen gebeugt oder nach schweren körperlichen Leiden im Anblicke dieser ernsten majestätischen Alpennatur Aufrichtung und Erholung suche. Dies ist das Santuario oder Ospizio d'Oropa. Der Weg nach diesem Orte war der Lieblingsspaziergang Quintino Sella's. Oft genug begab er sich mit seinen Söhnen nach Oropa, welches dann als Ausgangspunkt für weitere Bergfahrten diente. Oft auch verlebte er dort einige Tage in beschaulicher Ruhe, zumal zur Zeit, als er Minister war und sich glücklich fühlte, dem Getriebe der Parteien auf kurze Zeit den Rücken zu kehren. Er liebte Oropa, und dort wollte er einst begraben sein, hatte er doch bereits zwei seiner Brüder und erst jüngst noch seine Mutter in dieser einsamen Höhe gebettet. In seinem Testamente war Oropa als der Ort bezeichnet, wo er seine letzte Ruhestätte zu finden wünschte; gleichzeitig hatte er angeordnet, dass seine Beerdigung ohne jedes Leichengepränge stattfinden solle, *more pauperum*. Dies sind die Worte des Testamentes. Vergeblich ist die Familie bestürmt worden, dem Wunsche des Landes nachzugeben, welches seinem grossen Sohne auf dem letzten Wege auch die äussere Ehrenbezeugung nicht fehlen lassen wollte. Der Wunsch des Dahingeschiedenen war den Ueberlebenden heiliges Gebot. Die Aufbahrung des Todten hätte nicht einfacher sein können. Aber war es darum doch ein Leichenbegängniss *more pauperum?* Wer die Leidtragenden sah, die diesen schmucklosen Sarg umstanden, der musste sich sagen, dass hier ein Reicher zu Grabe getragen werde, nicht ein Reicher, dem die Güter dieser Welt zugefallen waren, sondern ein Reicher, der, von der Natur freigebig ausgestattet mit den Gütern des Geistes und des Herzens, diese Güter sein Leben lang selbstlos im Dienste des Vaterlandes und der Menschheit verwerthet hatte.

Die Zahl derer, die aus allen Theilen der Provinz und namentlich aus Turin zu dieser einfachen Leichenfeier nach Biella gekommen waren, belief sich auf viele Hunderte. Einige der aus weiterer Ferne wie Rom entsendeten Deputationen langten eben noch zeitig genug an, um an der Feier Theil zu nehmen. Den von auswärts Gekommenen folgten die Einwohner von Biella, endlich die Arbeiterbevölkerung des Thales, welche den Dahingeschiedenen wie einen Vater geliebt hatte. Wohl durfte einer der nach Rom zurückgekehrten Deputirten sagen: »Ich habe einen Todten gesehen, der von dem Könige und dem ganzen Volke beweint wird.«

Am 15. März, am Tage der Beerdigung, lag der Himmel bleigrau über der piemontesischen Ebene. Die Alpen waren noch bis weit ins Thal hinab beschneit. Auch auf dem Wege von Biella nach Oropa lag dicker Schnee. Die lange Reihe von Wagen und der endlose Zug der Leidtragenden, welche dem Sarge folgten, kamen nur langsam voran, und als die Bahre auf dem Kirchhofe zu Oropa stand, hatte sich der Zug im Thale kaum in Bewegung gesetzt.

Es war ein ergreifender Anblick, diese ununterbrochene Reihe schwarzer Gestalten, welche den Krümmungen des Weges folgend, über die weisse Schneefläche hinweg an dem Berge emporstiegen. Ein solcher Leichenzug war in Biella noch nicht gesehen worden.

Die Söhne Quintino's haben über der Ruhestätte ihres Vaters eine Pyramide errichtet, von ähnlicher Form wie die des Cajus Cestius am Monte Testaccio in Rom, deren ernst-monumentale Umrisse auf den Dahingeschiedenen stets einen tiefen Eindruck gemacht hatten. Der Sarkophag, welcher seine irdische Hülle umschliesst, ist von dem granitartigen Syenit der Valle d'Andorno, dem harten, krystallinischen Gestein seiner heimathlichen Berge, für welches Sella stets eine Vorliebe empfunden hatte. Rings um den Sarkophag, an den Innenwänden der Pyramide, hängen die mannichfachen Zeichen der Liebe, Verehrung und Dankbarkeit, welche einzelne Personen und Körperschaften seinem Andenken gewidmet haben. Diese Kronen, Kränze und Schilde, mehrfach wahre Kunstwerke, sind meist aus einem für die Dauer berechneten Material, wie Erz und Marmor, gestaltet; der auf's Monumentale gerichtete Sinn des Romanen lässt es sich an dem aus verwelklichen Blumen und Blättern geflochtenen Kranze, den der Germane auf den Hügel seiner Lieben legt, nicht genügen.

Seit Vittorio Emanuele und Giuseppe Garibaldi, seit Camillo Cavour und Alessandro Manzoni ist in Italien Keiner zu Grabe getragen worden, der aufrichtiger und allgemeiner betrauert worden wäre, als Quintino Sella.

Diese Trauer hat überall unzweideutigen Ausdruck gefunden. Als sich am Morgen nach der Nacht, in welcher Sella gestorben war, die Deputirten in Rom nach dem Parlamente begaben, wehte die italienische Tricolore in halber Masthöhe auf dem Montecitorio. Der Sessel des Präsidenten war mit Flor umhüllt. In bewegter Rede gab der Vorsitzende Spandigati der Versammlung Kunde von dem schweren Verluste, welchen Italien erlitten hatte; dem Dahingeschiedenen dürfe er die Worte nachrufen, in denen Tacitus das Andenken des Agricola gefeiert hat! Sie haben an der Spitze dieses Gedenkblattes eine Stelle gefunden. Nach dem Vorsitzenden nahmen noch viele ausgezeichnete Deputirte das Wort. Alle Parteien einigten sich in rühmender Anerkennung des grossen Patrioten; ein von dem Ministerium eingebrachter Vorschlag, die Statue Sella's in Rom zu errichten,

wurde einstimmig angenommen; alsdann vertagte sich das Parlament. In ähnlicher Weise schlossen bei der Kunde von Sella's Tode alle Versammlungen, in denen öffentliche Geschäfte zur Verhandlung kamen, ihre Sitzungen. Keine grössere Stadt Italiens, in der nicht eine Gedächtnissfeier stattgefunden hätte! In einer am 23. April in Biella veranstalteten grossartigen Feier schilderte der Deputirte Professor Luzzatti in begeisterter Rede die Verdienste des Dahingeschiedenen. Der König hatte seinen Bruder, den Herzog von Aosta, zu dieser Kundgebung entsendet. Alle grossen Körperschaften des Landes, das Parlament, der Senat, die Ministerien, die Provinzen, die grossen Städte, die Akademie der Lincei, die Universitäten, — Professoren und Studenten, — das Corps der Bergingenieure, aus dem Sella hervorgegangen war, die verschiedenen Sectionen des Club Alpino und viele Associationen waren durch Deputirte vertreten. Auch Mitglieder des deutsch-österreichischen Alpenvereins waren gekommen.

In Turin sprach Desiderato Chiaves, in Mailand Cattanei, in Florenz wurde eine ganze Reihe von Gedächtnissreden gehalten, unter denen wir die des Senators Grafen de Cambray-Digny erwähnen; in Camerino sprach Gaspare Finali, in Fabriano der Marchese Guiccioli. Gesammelt würden die auf Sella gehaltenen Gedächtnissreden einen stattlichen Band, wenn nicht mehrere füllen. Die Accademia dei Lincei hat Sella's wohlgelungene Kolossalbüste neben der Federico Cesi's im Corsini-Palaste bereits aufgestellt; auf Vorschlag des Oberbergrathes *(consiglio superiore delle miniere)*, in dem Sella lange den Vorsitz führte, hat seine Büste auch in dem geologischen Museum eine Stelle gefunden. Auch im Senat und im Finanz-Ministerium prangt seine Büste. Eine neugeplante Strasse in Rom, welche die leider zerstückelte Villa Ludovisi durchkreuzen wird, soll nach Sella benannt werden. Aber nicht nur in Rom, sondern auch in anderen Städten Italiens beeifert man sich, Sella's Andenken zu ehren. Dass man es in seiner Vaterstadt an Ehrenbezeugungen nicht hat fehlen lassen, braucht kaum erwähnt zu werden. Eine der schönsten Strassen in Biella führt bereits den Namen Quintino Sella, und seine Statue wird dort in kurzer Frist erstehen. Auch in Iglesias auf der Insel Sardinien hat man ihm in dankbarer Erinnerung an die der Stadt geleisteten Dienste eine Statue gewidmet.

Noch fragen wir, an welcher Stelle in Rom wird das von dem Parlamente votirte Nationaldenkmal seinen Platz finden?

Die Minister hatten den Vorschlag gemacht, das Standbild Sella's vor dem Corsini-Palaste, dem Wohnsitze der Lincei, zu errichten. Dieser Vorschlag ist indessen von dem Parlamente nicht angenommen worden. Nicht den Gelehrten, machte der Deputirte Baccarini geltend, sondern den Staatsmann, den Patrioten wolle man ehren, der das Parlament aus dem Saale der Fünfhundert am Arno nach dem

Montecitorio am Tiber geführt habe. Die Statue Sella's müsse an einer Stelle errichtet werden, welche seine hervorragende Betheiligung an dem Erwerbe der römischen Hauptstadt bekunde. Das Parlament hat dieser Ansicht stürmischen Beifall gezollt. Die Erinnerung an einen Gedanken, welchen Sella einst flüchtig geäussert hatte, scheint wesentlich dazu beigetragen zu haben, die geeignete Stelle aufzufinden.

»*Qui siamo e qui resteremo*« waren die Worte, in welche Victor Emanuel von der Grösse des Augenblicks ergriffen ausbrach, als er beim feierlichen Einzuge in Rom unweit der Porta Pia die Stelle erreicht hatte, wo am 20. September Befreier und Befreite sich jubelnd in die Arme gefallen waren. In Sella's mit klassischen Traditionen ausgestattetem Gedächtnisse hatten diese Worte des Königs alsbald die Erinnerung an eine ergreifende Episode der römischen Geschichte wachgerufen, welche uns Livius erzählt:

Den Auswanderungsgelüsten der Kleinmüthigen, welche nach der Zerstörung der Stadt durch die Gallier Rom nach Veji verlegen wollten, hat die Rede des Camillus bereits die Spitze abgebrochen. Aber noch kann man nicht zu einem Entschlusse kommen. Rathlos hat sich der Senat in die Curia Hostilia zurückgezogen. Wenn doch die Götter ein Zeichen gäben! In diesem Augenblicke ängstlicher Spannung biegt ein römischer Centurio, aus den Präsidien zurückkehrend, mit seiner Cohorte in das Forum ein: »*Signifer, statue signum, hic manebimus optime*«, ruft er dem Bannerträger zu. Man hatte die Stimme der Götter gehört. Rom wurde an der Stelle wieder aufgebaut, wo es gestanden hatte.

Sella, für die Poesie der Geschichte stets begeistert, hatte an jenem Einzugstage einigen Freunden gegenüber den Gedanken ausgesprochen, man solle unweit der Porta Pia die Statue jenes Centurio aufstellen, um die beiden grossen Momente in der Geschichte der Stadt in dem Gedächtnisse der Menschen festzuhalten.

Der Gedanke ist nicht zur Ausführung gekommen; aber nach Sella's Tode haben sich seine Freunde desselben erinnert, und an der Stelle, welche er dem römischen Centurio erkoren hatte, in der Via Venti Settembre, welche den Namen des Befreiungstages trägt, wird das Standbild Sella's von seinen dankbaren Mitbürgern errichtet werden.

* * *

Wir haben vorstehend das Leben Sella's in flüchtigen Umrissen zu zeichnen versucht, es bleibt jetzt nur noch übrig, einen Blick auf seine Thätigkeit als Gelehrter zu werfen.

Die wissenschaftlichen Arbeiten Quintino Sella's fallen, wie dies aus dem Vorhergehenden bereits erhellt, hauptsächlich in den Zeitraum zwischen den Jahren 1855 und 1861. Sie erstrecken sich einerseits auf das Gebiet der theoretischen Krystallographie, andererseits behandeln sie Fragen der eigentlichen Mineralogie bezw. chemischen

Krystallographie. Eine scharfe Trennung derselben in die genannten Gruppen lässt sich indessen nicht durchführen. Veranlassung zu den theoretischen Studien waren die praktischen krystallographischen Untersuchungen, und so kommt es, dass die ersteren in der Regel nicht Gegenstand eigener Veröffentlichungen geworden sind, sondern sich als Zusätze und Anhänge zu den mineralogischen Abhandlungen wiedergegeben finden.

Sella war eben ein Forscher von seltenen und vielseitigen Geistesgaben, eine »ganze Natur«, um mit Goethe zu reden, und dies offenbart sich auch in seinen Arbeiten. Sein Blick war unverwandt auf das Ganze gerichtet und haftete nicht unnöthig lange an den Einzelheiten, welche Gegenstand der Untersuchung waren. Wir bewundern in seinen Arbeiten nicht allein die ausserordentliche Gründlichkeit und den allseitig entwickelten Scharfsinn, sondern auch den Umfang der Auffassung und die Glätte seiner Schlussfolgerungen. Vor Allem war ihm daran gelegen, nicht nur Beobachtungsmaterial zu sammeln, sondern die aufgefundenen Daten mit den bereits bekannten in Beziehung zu setzen und diese Beziehungen einfach und klar zum Ausdruck zu bringen. Wo immer bei der Untersuchung Schwierigkeiten auftraten, war er emsig bemüht, dieselben aus dem Wege zu räumen, um so der Forschung neue Hülfsmittel zu gewinnen, welche man für den weiteren Ausbau der krystallographischen Wissenschaft verwerthen könne; und diese Bemühungen gerade führen ihn häufig zu seinen schönsten Erfolgen.

Auf dem Gebiete der theoretischen Krystallographie verdanken wir Sella nicht so sehr die Entdeckung neuer fundamentaler Gesetze — diese waren bereits gegeben — als vielmehr die Ausbildung und Einführung neuer, nicht selten durch ihre Einfachheit und Eleganz bestrickender Darstellungs- und Rechnungsmethoden. Veranlassung zu dieser Thätigkeit scheint in vielen Fällen seine Stellung als Lehrer an der Ingenieurschule zu Turin gewesen zu sein. In seinen Vorlesungen über Krystallographie war ihm Hauptsache zumal die klare und übersichtliche Darlegung, sowohl der fundamentalen Gesetze dieser Wissenschaft, als auch insbesondere der charakteristischen Merkmale, durch welche sich die einzelnen Krystallsysteme von einander unterscheiden, und seine Ausführungen verdienen in dieser Beziehung ganz besondere Beachtung, wenn man bedenkt, dass ihm für dieselben, im Hinblick auf die Vorbildung seiner Zuhörer, nur die Hülfsmittel der elementaren Geometrie zu Gebote standen. Aber hierin bekundet sich gerade der Scharfsinn des Gelehrten, dass er unter diesen engbegrenzten Voraussetzungen im Stande war, nicht allein alle wichtigen geometrischen Eigenschaften der Krystalle, welche bis dahin nur mit Hülfe schwierigerer Rechnungsmethoden zum Ausdruck gelangt waren, mit grosser Feinheit auf Grund leicht verständlicher neuerer Auffassungs-

weisen darzulegen, sondern dass er auch noch neue geometrische Beziehungen der Krystalle, welche bisher der Beobachtung entgangen waren, aufzufinden und zu beweisen vermochte.

Auf dem Gebiete der praktischen Krystallographie und eigentlichen Mineralogie hat Sella die Wissenschaft durch eine Reihe mustergültiger Arbeiten bereichert, welche einerseits durch geistvolle Deutung der Wahrnehmungen, andererseits durch Erörterung aller in Betracht kommenden physikalischen und chemischen Erscheinungen unsere Kenntniss von der eigentlichen inneren Natur der Krystalle wesentlich gefördert haben. Alle diese Arbeiten bezeugen die Schärfe der Beobachtungsgabe des Verfassers, aber auch das Bestreben, die Beobachtungen bis zur Erschöpfung des Gegenstandes zu verwerthen. Ueberall erkennt man die volle Hingebung an die Aufgabe und die reine Liebe zur Wissenschaft, welche den Forscher für die Lösung derselben begeistert hat.

Sella's erste Untersuchung auf dem Gebiete der theoretischen Krystallographie bezieht sich im Wesentlichen auf das Grundgesetz, welches alle Krystalle beherrscht. Bekanntlich ist es erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts dem französischen Mineralogen Hauy gelungen, den Zusammenhang zwischen den einzelnen Krystallformen einer und derselben Substanz zu ergründen. Bis dahin war ein grosser Theil der Forscher noch der Ansicht gewesen, dass die regelmässigen Formen, welche die Krystalle darbieten, nur von einer Kraft, wie sie früher in den Lebewesen angenommen wurde, hervorgebracht werden können. Man bewunderte sie und beschrieb sie auch wohl; endlich, als man anfing, Thiere und Pflanzen einer wissenschaftlichen Betrachtung zu unterwerfen, suchte man auch die den Krystallen eigenthümlichen Gestalten zu erforschen und die Krystalle nach diesen Gestalten wissenschaftlich zu ordnen. Allein man stiess dabei auf unerwartete Schwierigkeiten. Mehrere der gewöhnlichsten Substanzen, zumal der Kalkspath, zeigten so verschiedene Formen, dass man sich umsonst bemühte, einen Zusammenhang unter denselben ausfindig zu machen. Und so ist es gekommen, dass Forscher, wie Linné und Buffon, an die Beständigkeit der Formen in der organischen Welt gewöhnt, die Form der Krystalle für etwas Zufälliges und Willkürliches halten und schliesslich von weiteren Versuchen, ihre Gestalten zu charakterisiren, absehen konnten.

Erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts trat in dieser Beziehung ein Umschlag ein, indem zunächst mit Hülfe des von Carangeot erfundenen Anlegegoniometers die bereits im 17. Jahrhundert von Steno und Guglielmini behauptete Constanz der Krystallwinkel durch systematische Beobachtungen unwiderleglich nachgewiesen wurde.

Auf dieser Grundlage gelang es dann Hauy, das allgemeine Gesetz, welches alle Krystalle beherrscht und dieselben vor allen anderen

Polyedern auszeichnet, aufzufinden. Dasselbe lautet in der Form, welche es heutigen Tages angenommen hat: Wenn vier unabhängige Flächen bezw. Kanten eines Krystalles gegeben sind, so besitzt jede andere mögliche Fläche bezw. Kante desselben nicht mehr eine willkürliche Lage, sondern muss gewissen Bedingungen genügen, welche bereits durch die gegenseitige Lage der ersten vier Flächen bezw. Kanten bestimmt sind.

Diese Bedingungen lassen sich nun in verschiedener Weise näher formuliren.

Zunächst unter Einführung des Begriffes der Indices. In solcher Weise wird das Gesetz gewöhnlich ausgesprochen; diese Fassung ist daher wohl auch die bekannteste (»Gesetz der rationalen Indices«).

Ebenso einfach gestaltet es sich unter Anwendung des von Weiss eingeführten Begriffes der Zone (»Gesetz der Zonen«).

Es giebt aber auch noch eine dritte Form (wie zuerst Gauss gezeigt [1]) hat), in der sich diese charakteristische geometrische Grundeigenschaft der Krystalle darlegen lässt, nämlich unter Einführung des sogenannten Doppelverhältnisses (»Gesetz der rationalen Doppelverhältnisse«).

Wie klar und deutlich demnach das Grundgesetz der Krystallographie auch erkannt, und wie einfach und elegant die Form, in der es ausgesprochen vorliegt, so kann doch die Aufsuchung neuer Ausdrucksformen für dasselbe keineswegs als überflüssig bezeichnet werden.

Sella fand in der That gelegentlich seiner Arbeit über das Rothgiltigerz, den Quarz und den Kalkspath, als er drei unabhängige, durch eine Fläche begrenzte Kanten eines Krystalles als conjugirte Durchmesser eines Ellipsoïdes betrachtete, noch eine vierte Ausdrucksform für das Grundgesetz der Krystallographie [2]).

Auf dem Wege zu dieser Auffassung gelang es ihm gleichzeitig, einige der wichtigsten geometrischen Eigenschaften der Krystalle in elementarer Weise herzuleiten. So bestimmte er mit Hülfe der gewöhnlichen Geometrie das Symbol einer Zone, welche zwei gegebene Flächen enthält, ebenso das Symbol einer Fläche, welche zwei Zonen angehört, ferner entwickelte er die Bedingungsgleichung, welche über die Zugehörigkeit einer Fläche zu einer Zone entscheidet, und bewies schliesslich, dass beliebige drei Zonenaxen zu Krystallaxen gewählt werden können. Wenn nun auch die genannten Ergebnisse keine neuen Entdeckungen darstellen — der letzterwähnte Satz war ebenfalls bereits 1826 von Kupfer ausgesprochen worden — so sind doch diese Entwickelungen insofern von grosser Bedeutung, als hier zum ersten Mal der Nachweis erbracht wurde, dass alle wichtigen geo-

---

[1]) Liebisch, Zeitschrift für Krystallographie von P. Groth III, 25.

[2]) *Sulla legge di connessione delle forme cristalline.* Nuovo Cimento IV, 93.

metrischen Eigenschaften der Krystalle sich leicht und elegant mit Hülfe der elementaren Geometrie darlegen lassen. Diese Darlegungen Sella's bestimmten denn auch alsbald Miller in Cambridge[1]), alle wesentlichen Sätze der Krystallographie auf elementar-geometrischem Wege zu behandeln, indem er als Ausgangspunkt für seine Herleitungen die Beziehungen der Abschnitte eines vollständigen Vierseits wählte.

Wie hoch Miller den Werth dieser von Sella eingeführten Methoden schätzt, erhellt aus der Thatsache, dass er 1863 ein kurzes Lehrbuch der Krystallographie[2]) herausgab, welches sich nur auf diese Methoden stützt.

Auch Sella legte seinen Vorträgen die von ihm zuerst angewendeten einfachen Entwickelungs- und Darstellungsmethoden zu Grunde. Seine elementaren Vorlesungen über Krystallographie[3]), welche später lithographirt erschienen, müssen geradezu als mustergültig bezeichnet werden; durch das Studium dieses Buches versteht man, wie dessen Verfasser, obwohl er seines Lehramtes nur kurze Zeit waltete, dennoch einen so ausserordentlichen Einfluss auf die Entwickelung der von ihm vertretenen Wissenschaften in seinem Vaterlande erlangen konnte.

Durch eine andere Arbeit, welche die Krystallform des Bors zum Gegenstand hat, sah sich Sella alsbald zu weiteren theoretischen Untersuchungen veranlasst, welche in zwei Anhängen zu seiner zweiten Abhandlung[4]): »Ueber die Krystallformen des diamantartigen Bors« veröffentlicht worden sind. In dem ersten dieser Anhänge[5]) »Ueber die Vertauschung der Axen in einem Krystallsystem« sucht er die Determinanten in die Krystallographie einzuführen und zeigt sodann an einem speciellen Beispiel, wie einfach sich die bei der Transformation der krystallographischen Axen in Betracht kommenden Gleichungen mit Hülfe dieses neuen mathematischen Rechnungsverfahrens behandeln lassen. In dem zweiten Nachtrage: »Ueber die geometrischen Eigenschaften einiger Krystallsysteme«[6]) behandelt Sella dann mehrere Gegenstände der eigentlichen geometrischen Krystallographie und zwar im Wesentlichen wiederum auf Grundlage der elementaren Geometrie.

---

[1]) *On the application of elementary geometry to cristallography. Phil. Mag. (1857).* [4] XIII, 345.

[2]) *A tract on cristallography designed for the use of students in the University by W. H. Miller. Cambridge 1863.*

[3]) *Lezioni elementari di cristallografia. Torino 1867.*

[4]) *Sulle forme cristalline del boro adamantino.* Mem. R. Acc. di Torino [2] XVII, 493.

[5]) *Sul cangiamento di assi in un sistema cristallino.* Ibid.

[6]) *Sulle proprietà geometriche di alcuni sistemi cristallini.* Mem. R. Acc. di Torino [2], XVII, 493.

Sella entwickelt hier in erster Linie den Zusammenhang zwischen den Kanten und Flächen eines Krystalles. Sodann erörtert er die geometrischen Eigenschaften der Zwillinge und spricht die erkannten Gesetzmässigkeiten in einfacher Form aus. Ein näheres Eingehen auf diese Untersuchungen mag hier unterbleiben, da dieselben nur für den Fachkrystallographen von Interesse sind, und die erkannten Gesetze zum Theil auch bereits von anderen Forschern vor ihm aufgedeckt worden waren.

Von den Arbeiten auf dem Gebiete der eigentlichen Mineralogie wurden zuerst die Untersuchungen über sardische Mineralien[1]) veröffentlicht, welche ihm sofort eine hervorragende Stellung unter seinen Fachgenossen erwarben. Er hatte, wie er mittheilte, eine vollständige Durchforschung der sardischen Mineralien in Aussicht genommen, und wenn die Ausführung dieses Planes durch seine spätere Betheiligung an der Politik vereitelt worden ist, so haben wir dies im Interesse der Wissenschaft auf das Lebhafteste zu beklagen. Seine Arbeit über die vaterländischen Mineralien begann mit dem Studium der Zwillingsbildungen. Zu Anfang der zweiten Hälfte unseres Jahrhunderts hatte die Erscheinung der Zwillingsbildung die besondere Aufmerksamkeit der Mineralogen auf sich gezogen und zwar nicht nur wegen der häufig schönen geometrischen Form dieser Gebilde, sondern auch zumal, weil man durch Erforschung derselben zu Schlussfolgerungen bezüglich der Molecularconstitution der Krystalle zu gelangen hoffte. In dieser Beziehung lieferte ihm seine Heimath das vorzüglichste Material in reichlicher Fülle; auch bei den bislang in dieser Richtung unternommenen Forschungen hatten in erster Linie italienische Krystalle als Unterlage gedient.

Durch die genannte Untersuchung bereicherte Sella unsere Kenntniss von den Zwillingen in ganz erheblichem Maasse. Besonders sind es die schönen und flächenreichen Krystalle des Dolomits, des Quarzes und des Pyrits, wie sie namentlich auch bei Traversella vorkommen, an denen er eine ganze Reihe von neuen Zwillingsgesetzen entdeckte.

Wie Sella bei seinen Arbeiten, obwohl sich dieselben der Natur der Sache nach wesentlich mit Einzelheiten beschäftigen, trotz aller Einzelforschung doch stets das Allgemeine im Auge behielt und als Ziel seiner Wissenschaft die Erkenntniss des eigentlichen Wesens der Krystalle betrachtete, geht am Besten aus einer zweiten[2]) Arbeit: »Zusammenstellung der Krystallformen des Rothgiltigerzes, des Quarzes und des Kalkspaths« hervor, welche etwas später veröffentlicht wurde. Leider ist diese grosse und umfangreiche Untersuchung nur im Auszug be-

---

[1]) *Studi sulla Mineralogia Sarda*, Mem. R. Acc. di Torino [2] XVII, 289.

[2]) *Quadro delle forme cristalline del argento rosso, del quarzo et del calcare.* Nuovo Cimento III (1856), 287.

kannt geworden; und auch das nach seinem Tode vorgefundene Manuscript war nicht vollständig genug, um eine Ergänzung durch fremde Hand möglich zu machen.

Sella sah sich zu dem vergleichenden Studium der drei genannten Substanzen besonders dadurch veranlasst, dass sie, demselben Systeme angehörend, ein Rhomboëder von annähernd gleichen Winkeln als Grundform aufweisen und überdies zu den formenreichsten Mineralien gehören; er hoffte, an denselben das geeignetste Material für ein tieferes Eindringen in die Natur der Krystalle gefunden zu haben. Zu dem Zwecke giebt er in erster Linie eine vergleichende Zusammenstellung aller an diesen drei Substanzen beobachteten Formen und erörtert sodann auf der so gewonnenen Grundlage die äusseren Bedingungen des Vorkommens und den Einfluss derselben auf die Ausbildung der einzelnen Flächen, indem er gleichzeitig die Frage erwägt, ob Grund vorhanden sei, an dem Erfahrungsgesetze der Rationalität der Indices zu zweifeln.

Diese Erwägung führt ihn zu der auch bereits von andern Forschern gemachten Beobachtung, dass, wenn auch die Indices mancher Flächen äusserst complicirt sind, ihre Rationalität gleichwohl durch ihre Zugehörigkeit zu gewissen Zonen mit einfachen Symbolen verbürgt erscheint.

Indem er nun bei diesen Betrachtungen auch der physikalischen Natur der Krystalle seine Aufmerksamkeit zuwendet, gelangt er zu dem Ergebniss:

1. dass jede Fläche, welche zwei einfachen Zonen eines Krystalles angehört, höheren Glanz besitzt als eine solche, welche nur in einer einfachen Zone gelegen ist;

2. dass diejenigen Flächen, welche nur in eine einfache Zone fallen, häufig und zwar der zugehörigen Zonenaxe parallel gestreift oder gekrümmt sind;

3. dass, wenn die Krystallisation einer Substanz mangelhaft, aber dennoch deutlich ist, d. h. wenn die Flächen unvollkommen ausgebildet oder gekrümmt sind, die Streifen der Flächen völlig gerade verlaufen und die Richtung der Zone haben, in welcher die Flächen liegen.

Sodann sucht Sella unter Annahme des Hauy'schen Gesetzes diese Erscheinungen näher zu erklären.

Die Kräfte, welche bei der Krystallisation thätig sind, müssen nach diesem Gesetze, unter Mitberücksichtigung der erwähnten Beobachtungsergebnisse, bestrebt sein, die sich aggregirenden Molecule in einer Weise anzuordnen, dass sie begrenzt werden von Flächen, zweien Geraden parallel, die mögliche Zonen oder Kanten des Krystalles bilden können.

Erleiden die Krystallisationsbedingungen der Substanz eine Veränderung, so werden natürlich die Zonen, bezw. Geraden, parallel denen sich die Krystallflächen auszubilden pflegen, andere.

Durch die Thatsache nun, dass diejenige Fläche, welche ein complicirtes Symbol zeigt oder weniger vollkommen ausgebildeten Krystallen angehört, im Allgemeinen der Hauptzone weniger exact parallel ist, als einer zweiten, unwichtigeren Zone, in welcher die Fläche gleichfalls gelegen ist, wird Sella, unter allseitiger Berücksichtigung der hier angedeuteten Verhältnisse, zu der Ansicht geführt, dass im Krystallisationsprocesse einerseits Kräfte höherer Ordnung Einfluss üben, welche bestrebt sind, die Flächen des Krystalles parallel den Hauptzonen anzuordnen, und welche, selbst wenn ein geringer Wechsel in den Krystallisationsbedingungen eintritt, unverändert bleiben; dass in dem Krystallisationsprocesse andererseits Kräfte von untergeordnetem Range thätig sind, welche die Flächen parallel einer weniger einfachen Zone anzuordnen suchen, so dass unter besonderen Verhältnissen auch diese zu vorherrschender Geltung gelangen können.

Hiernach unterscheidet nun Sella:

1. Krystalle von höherem Grade der Vollkommenheit bezw. Ausbildung, bei deren Entstehung die Krystallisationsbedingungen constant waren;

2. Krystalle von geringerer Vollkommenheit, von denen jede Fläche nur parallel einer Hauptzone ist und meistens gestreift oder gekrümmt erscheint. Diese Gebilde werden als Halbkrystalle bezeichnet;

3. Krystallinische Aggregate, bei deren Bildung die Verhältnisse so wechselten, dass keine der genannten beiden wirkenden Kräfte zu vorherrschender Geltung kam.

Schliesslich erörtert Sella in dieser Abhandlung die für die drei von ihm erforschten Substanzen wichtigen einfachen Zonen, nach denen sich hauptsächlich die auftretenden Flächen anordnen.

Von den weiteren Arbeiten Sella's auf dem Gebiete der eigentlichen Mineralogie verdienen ferner diejenigen über den Savite[1]) und über den Meneghinit[2]) Erwähnung.

Besonders mag die zuletzt genannte Arbeit hier näher hervorgehoben werden, weil sie zeigt, mit welcher Schärfe und Umsicht Sella seine Beobachtungen anstellte.

Im Jahre 1852 hatte Emilio Becchi in den Gruben von Bottino in Toscana ein neues Mineral entdeckt und unter dem Namen Meneghinit beschrieben. Die Charakterisirung desselben war indessen wegen der

---

[1]) Nuovo Cimento VII (1885), 225.

[2]) Kenngott, Uebersicht der mineralogischen Forschungen 1862.

Unvollkommenheit und geringen Menge des zu Gebote stehenden Materials nur eine unvollständige gewesen; erst im Jahre 1862 gelang es Sella, eine krystallographische Untersuchung dieser Substanz auszuführen, und auf Grund seiner Messungen hielt er den Meneghinit für rhombisch. In Folge neuerer Forschungen erklärte aber alsbald G. vom Rath[1]) den Meneghinit für monosymmetrisch, indem er die höhere Symmetrie der Krystalle durch Zwillingsbildung erklärte, auch konnte dieser ausgezeichnete Forscher nur eine Spaltungsfläche an dem Mineral beobachten, während Ersterer deren zwei angegeben hatte. So geschah es, dass Sella's Messungen so gut wie unbeachtet blieben, und der Meneghinit allgemein als dem monosymmetrischen Systeme angehörig betrachtet wurde. Erst P. Groth[2]) sprach vor wenigen Jahren auf Grund der analogen chemischen Zusammensetzung dieses Minerals mit dem rhombischen Jordanit die Vermuthung aus, dass hier doch wohl ein Fall von wirklicher Isomorphie vorliege. Und diese Vermuthung ist denn auch alsbald durch die Untersuchungen von Krenner[3]) und von Schmidt[4]) vollständig bestätigt worden. Nach den neuen Beobachtungen dieser beiden Forscher gehört der Meneghinit wirklich dem rhombischen Systeme an und zeigt hinsichtlich der Ausbildung eine vollständige Uebereinstimmung mit dem Jordanit. Krenner beobachtete auch die zweite der von Sella angegebenen Spaltungsrichtungen, welche vom Rath nicht aufzufinden vermochte, dagegen konnte er die erste der von Sella angegebenen Spaltungsrichtungen, welche auch von vom Rath beobachtet worden ist, nicht wahrnehmen.

Hiernach scheinen sich also Sella's ursprüngliche Angaben über dieses Mineral allseitig zu bestätigen, und es verdient daher die Schärfe der Beobachtungen, welche den Bestimmungen zu Grunde liegen, ganz besondere Anerkennung, da das bei seinen Untersuchungen verwendete Material ein weit unvollkommeneres war als das, welches seinen Nachfolgern zur Verfügung stand.

Ein eingehendes Studium hat Sella[5]) schliesslich auch noch dem Anglesit von Sardinien gewidmet. Er begann mit dieser Arbeit alsbald nach seiner Rückkehr aus Paris; aber andere mineralogische und krystallographische Forschungen, sowie namentlich die Politik waren Ursache, dass er mit der Zeit von diesem Gegenstande abkam. Erst

---

[1]) G. vom Rath, Pogg. Ann. CXXXII, 372.

[2]) P. Groth, Tabellarische Uebersicht der Mineralien, 2. Aufl., p. 29.

[3]) Krenner, Zeitschr. für Krystallographie u. Mineralogie VIII, 622.

[4]) Schmidt, Zeitschr. für Krystallographie u. Mineralogie VIII, 613.

[5]) *Delle forme cristalline dell' anglesite di Sardegna*, Tras. R. Accad. di Lincei [3] III, p. 150.

1876 fand sich Musse, denselben wieder aufzunehmen. 1879 wurde dann auszugsweise eine erste Mittheilung über diese Untersuchung veröffentlicht. Um einen Begriff von dem Umfange dieser Arbeit zu geben und von der Gründlichkeit, mit welcher Sella in derselben vorging, genüge es, anzuführen, dass er in diesem Auszuge den bis dahin bekannten 44 Formen des Anglesits die Beschreibung von nicht weniger als 38 neuen hinzufügen konnte. Die vollständige Abhandlung ist leider nicht erschienen. Noch mehr zu bedauern aber ist es wohl, dass wir nicht einmal eine auszugsweise Mittheilung über die weitere Ausführung dieser Arbeit besitzen, zumal er in derselben auch bei den einzelnen Formen Häufigkeit und Art des Vorkommens in ihrer Beziehung zu Grösse und Ausbildung der Flächen näher zu erörtern gedachte.

Ausser den genannten selbständigen wissenschaftlichen Forschungen Sella's verdienen noch einige seiner der Akademie zu Turin erstatteten Berichte über die Fortschritte der Mineralogie eine besondere Beachtung. Dieselben zeichnen sich nicht allein durch übersichtliche Darstellung aus, sondern enthalten auch manche eigene Bemerkung von grosser Wichtigkeit. So entwickelt Sella bei Gelegenheit der Besprechung von Scacchi's Arbeit: »Ueber die Polyedrie der Krystallflächen«[1]) in geistvoller Weise seine Hypothese über die Natur der Erscheinungen, welche bei Störungen in der regelmässigen Ausbildung der Krystalle beobachtet werden, zu der er (vergl. S. 312) durch das Studium des Rothgiltigerzes u. s. w. geführt worden war.

In seinem Referate[2]), Strüver's Abhandlung über den Pyrit von Piemont und Elba betreffend, erörtert er die Häufigkeit des Vorkommens der einzelnen Formen bei diesem Mineral, sowie die Beziehung zwischen dem Auftreten der einzelnen Formen und der Art des Vorkommens, in deren Studium, wie bereits oben angedeutet wurde, Sella einen der Wege zum tieferen Verständniss der Krystalle erblickte.

Ein anderer Weg zur Erreichung dieses Endzieles der Wissenschaft ist durch die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung der Körper und ihrer Krystallform vorgezeichnet. Auch diesen Beziehungen legte Sella die höchste Wichtigkeit bei, wie seine umfangreichen Untersuchungen nach dieser Richtung hin beweisen.

Von der Möglichkeit der Lösung der sich hier darbietenden Aufgaben war er vollständig überzeugt, und er hegte auch hinsichtlich der für diesen Zweck zu wählenden Methode keinen Zweifel. Das in Rede stehende Problem schien ihm einzig und allein durch eine systema-

---

[1]) Mem. R. Acc. di Torino [2] XX, p. CLXXVIII.

[2]) *Relazione sulla Memoria di Giovanni Strüver, intitolata: Studi sulla pirite del Piemonte e dell' Elba*, Atti R. Acc. di Torino IV, 285.

tische Untersuchung möglichst vieler chemischer Verbindungen lösbar zu sein.

Seine Ansicht in dieser Beziehung stimmte vollständig mit der seines berühmten Lehrers überein, wie das aus einem höchst interessanten Briefe Sénarmont's erhellt, welchen Alfonso Cossa in seiner bereits erwähnten römischen Gedächtnissrede auf Sella mittheilt. Dieser Brief enthält auch für uns Chemiker viel Beherzigenswerthes, so dass ich es mir nicht versagen kann, ihn hier wiederzugeben.

» ..... *Je ne suis pas plus partisan que vous des faiseurs de théories; mais je crois qu'il ne faut pas faire de l'art pour l'art, en ce sens que je pense qu'il faut tacher de coordonner les observations de façon qu'on puisse en tirer des conclusions. Ainsi pour ne pas sortir des cristaux, il est évident que si on pourrait arriver à mettre en relation la composition avec la forme, ce qui serait le nec plus ultra, c'est par des masses d'observations cristallographiques qu'on y arrivera. Mais par des masses d'observations du genre de celles que vous avez faites sur les composées platiniques avec un but, et coordonnées autour d'une idée, non par une face de plus ou de moins trouvée sur tel ou tel cristal; non par une différence de deux ou trois minutes trouvée sur tel ou tel angle. C'est là ce que j'appelle faire de l'art pour l'art.* .....«.

Der hier angedeutete Standpunkt musste Sella veranlassen, sich auch in eifrigster Weise an der krystallographischen Bestimmung aller zugänglichen chemischen Verbindungen zu betheiligen.

In der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts hatte, zumal in Folge der Bedeutung, welche man dem Isomorphismus für die Atomgewichtsbestimmung der Elemente beilegte, die Erforschung der Krystallform neuer chemischer Verbindungen als eine Aufgabe gegolten, von welcher sich die Chemiker wichtige Ergebnisse von allgemeinem Interesse versprachen. Als aber in jener Zeit die organische Chemie einen ungeahnten Aufschwung zu nehmen begann, hatte sich die Sachlage wesentlich geändert. In ihrem Bereiche war eine Unzahl neuer Verbindungen in Sicht getreten, deren Beziehungen zu einander sich erst zu enthüllen begannen, während man in die atomistische Constitution ihrer Molecule kaum einen Einblick gewonnen hatte. Unter diesen Umständen kann es nicht Wunder nehmen, dass die Forscher, welche mit den auf dem Boden der Mineralchemie gesammelten Erfahrungen in das neuerschlossene Gebiet eintraten, um auch auf diesem die Isomorphie analog zusammengesetzt vermutheter Verbindungen aufzusuchen oder aus gleicher Gestaltung Gleichheit der Constitution abzuleiten, häufig ihre auf falschen Voraussetzungen beruhenden Erwartungen nicht bestätigt fanden. So hatten vielfache und umfangreiche krystallo-

graphische Untersuchungen, welche von Laurent über Naphtalinderivate, sowie von Nicklès über Salze homologer aliphatischer Säuren ausgeführt worden waren, keineswegs eine der Zeit und Kraft, welche diese Versuche gekostet hatten, entsprechende Ausbeute an Ergebnissen von grosser Tragweite geliefert. Hatte man aber doch auch nicht selten Isomorphismus bei Verbindungen gesucht, bei welchen sie, im Lichte unserer heutigen Erkenntniss, völlig ausgeschlossen sind! Auch die Arbeiten Pasteur's über die wein- und traubensauren Salze hatten diesen berühmten Forscher schliesslich doch nur zu der Ansicht geführt, dass man nicht zweifeln könne, gewisse Moleculgruppen seien in den Krystallen derselben constant; im Uebrigen sei eine allgemeingültige Gesetzmässigkeit bezüglich ihrer Formen einstweilen noch nicht zu erkennen.

In solcher Weise geschah es, dass die Chemiker, durch die Unfruchtbarkeit dieser überaus mühsamen Untersuchungen abgeschreckt, sich mehr und mehr der krystallographischen Forschung entfremdeten.

Zu den Forschern, welche durch die erwähnten Misserfolge in keiner Weise entmuthigt wurden, sondern das als erreichbar erkannte Ziel fest im Auge behielten, gehört in erster Linie auch Sella.

Was zunächst seine Arbeiten auf dem Gebiete der unorganischen Chemie betrifft, so verdanken wir ihm die krystallographische Untersuchung des Bors, einer Reihe von Platinammoniaksalzen und des Didymwolframats.

Die erstere Arbeit hat auch, wie wir bereits gesehen haben, zu theoretischen Untersuchungen Veranlassung gegeben; sie ist in zwei Abhandlungen[1]) den Berichten der Turiner Akademie einverleibt.

Bekanntlich hat das Bor, je nachdem es im amorphen oder krystallisirten Zustande auftritt, ganz verschiedene Eigenschaften. In letzterer Gestalt wurde es zuerst in den fünfziger Jahren von Wöhler und Deville erhalten und zwar einerseits durch Reduction der Borsäure bezw. des Borfluorids mit Hülfe von Aluminium, andererseits durch Auflösen von amorphem Bor in geschmolzenem Aluminium. Die genannten Forscher erkannten aber alsbald, dass bei dieser Darstellung Krystalle entstehen, welche bezüglich der Farbe, Härte und zum Theil auch Zusammensetzung Verschiedenheiten zeigten, so dass sich, abgesehen von dem sogenannten graphitartigen Bor, drei Varietäten unterscheiden liessen:

1. dunkel gefärbte, metallisch glänzende Krystalle von blättrigem Gefüge und einer Härte, dass sie Diamant ritzen. Sie bilden sich hauptsächlich, wenn das Aluminium kurze Zeit bei verhältnissmässig

---

[1]) *Sulle forme cristalline del boro adamantino.* Mem. R. Acc. di Torino [2ª] XVII, 364 u. 493.

geringer Hitze mit dem Bor in Berührung kommt, und enthalten ca. 2.4 pCt. Kohle;

2. farblose, durchsichtige Krystalle, in hohem Grade den Glanz des Diamanten zeigend, aber von geringerer Härte als Varietät 1, welche sich zu langen, ausgezackten Prismen an einander reihen. Sie entstehen besonders bei andauerndem starken Erhitzen von Aluminium und Bor; ihre Zusammensetzung ist etwas schwankend, schöne Individuen ergaben bei der Analyse 89.1 pCt. Bor, 4.2 pCt. Kohle, 6.7 pCt. Aluminium;

3. kleine, glänzende Krystalle von der gleichen Härte wie Diamant, welche sich bilden, wenn man wiederholt Borsäure auf Aluminium bei einer so hohen Temperatur einwirken lässt, dass sich die Borsäure rasch verflüchtigt.

Wöhler und Deville glaubten, allen drei Varietäten käme die gleiche Krystallform zu, waren indessen wegen der Kleinheit und Unvollkommenheit der untersuchten Exemplare nicht im Stande, die Messung und Bestimmung derselben durchzuführen. Dies gelang dagegen Sella, der durch Vermittlung von Prof. Govi in Turin eine Probe, welche bei den ersten Darstellungen gewonnen worden war, erhalten hatte. Sella bestimmte diese Borkrystalle als tetragonal und erkannte überdies die Beziehungen der Form zu derjenigen des Zinns.

Alsbald erzielten aber Wöhler und Deville bessere Krystalle und konnten nun durch eigene Beobachtungen an der Varietät 2 Sella's Messungen bestätigen. Auch Sella erhielt von diesem besseren Material und unterwarf es der eingehendsten Untersuchung. Er beschreibt eine ganze Reihe neuer Formen und lehrt überdies die complicirten Zwillingsbildungen derselben näher kennen. Nach ihm sind die Varietäten 2 und 3 identisch und gehören dem tetragonalen Systeme an, während die Varietät 1, hiervon verschieden, als gleichartig mit dem sogenannten graphitartigen Bor zu betrachten ist. Im Uebrigen aber ist Sella, im Gegensatze zu Wöhler und Deville, nicht geneigt, in den quadratischen Krystallen reines Bor oder eine isomorphe Mischung von Bor, Aluminium und Kohlenstoff anzunehmen; er hält sie vielmehr für eine bestimmte chemische Verbindung dieser drei Elemente. Im Anschlusse hieran bezweifelt er denn auch, dass das reine Bor dimorph sei, sowie dass eine wirkliche Isomorphie zwischen Bor und Zinn bestehe.

Bezüglich des Krystallsystems der Varietät 1, welche als Bor im reinen Zustande angesehen wird, kommt Sella nicht zu einer bestimmten Ansicht. Die manchmal hexagonal, manchmal monosymmetrisch erscheinenden Krystalle liessen sich nach den von ihm gefundenen Winkeln auf reguläre Formen zurückführen, nach ihrem Habitus dagegen, sowie nach ihrem Verhalten zum polarisirten Lichte musste er sie als monosymmetrisch betrachten.

Diesen Bestimmungen Sella's wurde nun alsbald von anderer Seite widersprochen. Sartorius von Waltershausen[1]) hatte gleichfalls die Präparate von Wöhler und Deville einer eingehenden Untersuchung unterworfen und war zu anderen Ergebnissen gelangt als Sella. Sartorius hält sämmtliche drei Varietäten des diamantartigen Bors auf eine tetragonale Grundform zurückführbar, ist dagegen der Ansicht, dass das sogenannte graphitartige Bor, hiervon verschieden, dem hexagonalen Systeme angehöre.

Welcher von den beiden Forschern der Wahrheit am nächsten gekommen ist, dürfte bis jetzt nicht vollständig entschieden sein; dass aber in dieser Beziehung eine Uebereinstimmung nicht zu Stande kam, kann, wie aus einem von Alfonso Cossa unter den hinterlassenen Papieren Sella's aufgefundenen und in der bereits mehrfach erwähnten Gedächtnisrede mitgetheilten schönen Briefe desselben an Sartorius hervorgeht, jedenfalls nicht als Sella's Schuld bezeichnet werden. Neuere Arbeiten[2]) scheinen zu seinen Gunsten zu sprechen.

Zu der krystallographischen Untersuchung der Platinammoniaksalze[3]) wurde Sella durch seinen Freund Michele Peyrone in Turin veranlasst. Nachdem Gustav Magnus im Jahre 1828 das schöne, durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür entstehende Salz entdeckt hatte, welches seinen Namen führt, sind die höchst bemerkenswerthen Verbindungen, welche sich von diesem Salze ableiten, in den darauf folgenden Jahrzehenden vielfach Gegenstand der chemischen Forschung gewesen. Reiset hatte gefunden, dass das Magnus'sche Salz im Stande ist, noch ein Molecul Ammoniak zu fixiren, um ein schönes Salz zu bilden, welches von Gerhardt salzsaures Diplatosamin genannt wurde. Die von Reiset gewonnene Verbindung schiesst in gelben Krystallen an. Etwas später erhielt Peyrone auf anderem Wege eine farblose Verbindung von genau derselben Zusammensetzung wie das Reiset'sche Salz. Auch im Uebrigen zeigten die beiden Körper vielfach übereinstimmende Eigenschaften. Gleichwohl glaubte sich Peyrone, auf die Verschiedenheit der Farbe gestützt, zu der Annahme berechtigt, dass hier ein Fall von Isomerie vorliege. Sella unternahm desshalb die krystallographische Untersuchung dieser Verbindungen und konnte auf Grund derselben den Nachweis führen, dass beide Salze identisch sind.

Gleichzeitig entdeckte er auch die Isomorphie des Sulfats der Reiset'schen Base mit dem entsprechenden Silbersalze und sprach über-

---

[1]) Sartorius von Waltershausen, Ueber die Krystallformen des Bors. Abhandl. d. k. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen, VII, 297.

[2]) Hampe, Lieb. Ann. CLXXXIII, 75.

[3]) *Ricerche sulle forme di alcuni composti ammoniacali del Platino*, Mem. R. Acc. di Torino [2ª], XVII. 337.

dies die Vermuthung aus, dass die mit 2 Moleculen Ammoniak vereinigten Salze des Zinks, Cadmiums, Cobalts, Nickels, Quecksilbers und Kupfers die gleiche Constitution haben wie das von ihm untersuchte Salz, dass aber diese analoge Zusammensetzung nicht in der Krystallform zum Ausdruck kommen könne, da jene Verbindungen Krystallwasser enthielten. Wenn sich nun auch diese Vermuthungen vielleicht nicht vollständig bestätigen sollten, so waren sie doch nach dem damaligen Standpunkte der Forschung wohl begründet und legen Zeugniss davon ab, wie Sella seine Aufgaben allseitig erfasste und verfolgte.

Die zuletzt erwähnte Untersuchung wurde ebenso wie die vorige bereits im Jahre 1857 ausgeführt. In späterer Zeit kehrte Sella, soweit ihm dies seine Beschäftigung mit der Politik gestattete, gerne zu seinen Studien zurück, und diesem Umstande haben wir die bereits genannte Arbeit über das Didymwolframat zu verdanken[1]).

Alfonso Cossa[2]) hatte gelegentlich seiner Arbeit über die Verbreitung der Cermetalle das Didymwolframat durch Zusammenschmelzen mit Chlornatrium in künstlichen Krystallen erhalten. Nach den Ergebnissen der Analyse dieser Krystalle konnte sowohl die Annahme des Atomgewichtes $Di^{II} = 96$ (Marignac) als auch $Di^{IV} = 144.78$ (Mendelejeff) gerechtfertigt erscheinen. Sella unternahm desshalb eine krystallographische Untersuchung dieser Verbindung; er erkannte die Krystalle als quadratisch und isomorph mit den entsprechenden Salzen des Calciums (Scheelit) und des Bleies (Stolzit) und konnte sich somit für die bivalente Natur des Didyms aussprechen, welche auch alsbald durch die Entdeckung der Isomorphie an den Mobybdaten des Bleies und des Didyms eine neue Bestätigung fand.

Sella's krystallographisch-chemische Untersuchungen beschränken sich aber keineswegs ausschliesslich auf Verbindungen der unorganischen Chemie. Er verkannte nicht, dass die Frage nach dem Zusammenhange zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Krystallform einer Substanz vielleicht mehr noch durch das Studium organischer als unorganischer Körper der Lösung entgegengeführt werden könne, und ergriff desshalb auch mit Freuden jede Gelegenheit, welche sich ihm bot, gut krystallisirte organische Verbindungen einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen.

Auf diese Weise sind die zahlreichen Bestimmungen der Krystallform von Derivaten der Phosphorbasen entstanden, von denen bereits in einem früheren Theile dieser Skizze die Rede gewesen ist. Es waren meist die Platinsalze complexer, von dem Triäthylphosphin sich

---

[1]) *Sul tungstato di didimio.* Tras. R. Acc. Lincei [3], III, 26.

[2]) Cossa, *Sulla diffusione del cerio, del lantano e del didimio.* Tras. R. Acc. Lincei [3], III, 25.

ableitender Basen, aber auch verschiedene schwefelhaltige Verbindungen, welche zur Bearbeitung kamen.[1])

Wir müssen es uns versagen, auf die Einzelheiten dieser Arbeit einzugehen, welche, wie bereits oben bemerkt wurde, die genaue krystallographische und in vielen Fällen auch optische Untersuchung von nicht weniger als 22 verschiedenen Verbindungen umfasst. Nicht unerwähnt aber soll bleiben, dass Sella bei dieser Gelegenheit an einer Reihe überzeugender Beispiele dargethan hat, wie nothwendig es ist, dass mit der eigentlichen krystallographischen Bestimmung auch eine optische Untersuchung Hand in Hand gehe, wenn man sich nicht grossen Irrthümern hinsichtlich der Bestimmung des Krystallsystems aussetzen will. Auch verdient hervorgehoben zu werden, dass Sella, bei seinen Untersuchungen auf diesem Gebiete, weit entfernt sich mit der Entwickelung der Form und der optischen Constanten einer jeden der verschiedenen Verbindungen zu begnügen, stets bemüht war, die Beziehungen zwischen Krystallform und Zusammensetzung bei diesen vielfach ähnlich constituirten Körpern darzulegen und namentlich auf die sich ergebenden Isomorphien hinzuweisen. Auf diese Weise ist es ihm denn auch gelungen, manche Ansichten über die Constitution der vorliegenden Verbindungen, zu welchen die chemische Untersuchung geführt hatte, durch krystallographische Beobachtungen zu unterstützen. Für eine allgemeinere Verwerthung der gewonnenen Resultate nach dieser Richtung hin war damals, weil eben nur erst wenige organische Verbindungen krystallographisch untersucht waren, der Zeitpunkt noch nicht gekommen. Dass aber Sella's Auge unablässig auf dieses Ziel gerichtet war, ergiebt sich unzweifelhaft gerade aus dieser Arbeit, und es ist desshalb vom Standpunkte der Wissenschaft zu beklagen, dass seine krystallographischen Forschungen durch die staatsmännischen Aufgaben, welche ihm die politische Entwickelung seines Vaterlandes stellte, unterbrochen worden sind. Welche Erfolge hätten von einem so unermüdlichen und allseitig begabten Forscher, der alle dem von ihm bebauten Gebiete benachbarten Wissenschaften vollständig beherrschte, noch erwartet werden dürfen!

In einem früheren Abschnitte dieser Lebensskizze ist der Lehrthätigkeit gedacht worden, welche Sella als junger Docent an dem Istituto tecnico zu Turin geübt hat. In dieser Stellung hat er sich namentlich durch die systematische Ausbildung des technischen Zeichnens sowohl nach der theoretischen als praktischen Seite hin hohe Verdienste erworben. Prof. Weisbach in Freiberg hatte um jene Zeit durch die Begründung und praktische Einführung der axono-

---

[1]) *Ricerche sulle forme cristalline di alcuni sali derivati dall' ammoniaco.* Mem. R. Acc. di Torino [2a] XX, 355.

metrischen Projectionsmethode der Entwickelung des technischen Zeichnens in Deutschland einen neuen Anstoss gegeben. Sella's scharfer Blick erkannte sofort die Bedeutung der neuen Methode, die er kurz und treffend dahin charakterisirte, dass die nach ihr gezeichneten Bilder »die ganze Deutlichkeit eines Perspectivbildes mit einem guten Theile der Eigenschaften der Projectionen der descriptiven Geometrie vereinigen.« Er begnügte sich jedoch nicht damit, diesen Zweig der Wissenschaft in Italien einzubürgern, er griff auch selbständig in die weitere Ausbildung der bezüglichen Theorie ein. Während Weisbach zur Ableitung der Fundamentalformeln der Axonometrie die sphärische Trigonometrie herbeigezogen hatte, gelang es Sella, jene Formeln mit Hülfe directer geometrischer Anschauung unter Anwendung elementarster algebraischer Operationen zu entwickeln und dadurch die Principien der Axonometrie im besten Sinne des Wortes zu popularisiren. Sella veröffentlichte seine Methode zuerst in einer deutschen Zeitschrift[1]); der bezügliche Aufsatz erschien in Form einer brieflichen Mittheilung des »sardinischen Bergingenieurs« Q. Sella an Weisbach, in directem Anschluss an eine die Praxis des axonometrischen Zeichnens behandelnde Publication des Letzteren.

Im Jahre 1861 veröffentlichte Sella seinen vollständigen Lehrgang unter dem Titel: »*Sui principi geometrici del disegno e specialmente dell' assonometrico, dalle lezioni di geometria applicata alle arti.*« Eine deutsche Uebersetzung dieser in jeder Beziehung hervorragenden Schrift ist 1865 in Grunert's Archiv[2]) erschienen und von da als Sonderabdruck mit selbständigem Titel in den Buchhandel gelangt.

In dieser Schrift zeigt sich Sella gleichzeitig als scharf denkender Gelehrter und praktisch gewandter Pädagoge, der, auf streng wissenschaftlicher Basis aufbauend, sein System in grossen, klaren Zügen und in gefälliger Form leicht fasslich entwickelt. Von der Bestimmung der räumlichen Objecte durch ihre auf ein räumliches Axencoordinatensystem bezogenen Punktcoordinaten ausgehend schliesst er hieran die Besprechung sämmtlicher wichtigen Projectionsmethoden: er behandelt ausser den bereits citirten, die Grund- und Aufrissmethode, diejenige der Centralprojection, der Parallelprojection und des axonometrischen Zeichnens, indem er bei jeder dieser Projectionsarten ihr specifisches Wesen, ihren geometrischen Werth, ihr Verhältniss zu den übrigen Projectionsarten u. s. w. in's Licht setzt.

Grunert selbst hatte den Artikel im »Archiv« durch ein Vorwort eingeleitet, in welchem er u. A. sagt:

»Eine allen (vorher genannten) Anforderungen mehr und besser entsprechende Schrift, als die vorliegende des jetzigen Königlich

---

[1]) Civilingenieur Bd. III, 72, 1857.

[2]) Grunert's Archiv für Mathematik und Physik XLIII, 245.

italienischen Finanzministers, Hrn. Quintino Sella, ist mir nicht bekannt; denn dieselbe enthält in grösster Kürze, unter Voraussetzung des geringsten Maasses geometrischer Vorkenntnisse — aber natürlich nicht ganz ohne dieselben, da die Schrift immer eine mathematische ist und sein soll und muss — eine sehr präcise und deutliche Darstellung und Entwicklung aller gegenwärtig gebräuchlichen Methoden der graphischen Darstellung nach ihrem Wesen, ihrem Gebrauch in den verschiedenen Fällen der Praxis und in ihren wissenschaftlichen Grundlagen mit einer grossen Mannichfaltigkeit von Beispielen, so dass ich der vollkommensten Ueberzeugung bin, dass dieselbe nicht genug zur sorgfältigsten Beachtung empfohlen werden kann.«

Die hier besprochenen Arbeiten Sella's liegen dem Studiengebiete des Verfassers dieser Skizze so fern, dass er sich glücklich schätzt, Gelegenheit gehabt zu haben, die Ansichten kennen zu lernen, welche ein Fachkundiger ersten Ranges sich über den Werth dieser Arbeiten gebildet hat. Prof. Hauck versichert den Verfasser, dass was Grunert vor zwanzig Jahren ausgesprochen hat, auch heute noch in jeder Beziehung zutrifft. Prof. Hauck fügt seinem Urtheile hinzu: Wenn Sella auffallenderweise in den Literaturangaben der neueren Werke über darstellende Geometrie nicht erwähnt wird, so ist dies ein leidiges Versehen, das um so dringender Remedur erheischt, je dankbarer wir Sella sein müssen für die edle Selbstlosigkeit, mit der er deutscher Wissenschaft ein ehrenvolles Heim in seinem Vaterlande bereitet hat.

* * *

Wer über das Leben eines Mannes berichtet, der Grosses vollbracht hat, wird auch nach der Anerkennung gefragt, welche die Menschen diesem Manne schon bei Lebzeiten gezollt haben. Dass diese einer so vielseitigen Thätigkeit, wie sie von Sella geübt worden ist, nicht gefehlt habe, braucht kaum gesagt zu werden. Schon frühzeitig war derselbe Mitglied der vaterländischen Akademie in Turin geworden, später auch der Società dei Quaranta. Dass er als Präsident der Lincei gleichfalls allen übrigen Akademien und gelehrten Gesellschaften Italiens angehörte, ist selbstverständlich. Auch eine grosse Anzahl von Akademien anderer Länder hatten seinen Namen in ihre Register eingetragen. Er war Correspondent des Instituts von Frankreich; die bereits vorbereitete Wahl zum »auswärtigen Mitgliede« der Berliner Akademie ist leider durch seinen Tod vereitelt worden. Unsere Gesellschaft hat ihn schon vor Jahren zum Ehrenmitgliede erwählt, indem sie ihrer Werthschätzung seiner Verdienste als Forscher auf dem Gebiete der Krystallographie, gleichzeitig aber auch ihrer Dankbarkeit für den fördernden Einfluss, den er auf die Entwickelung der Wissenschaft im Allgemeinen geübt hat, Ausdruck geben wollte.

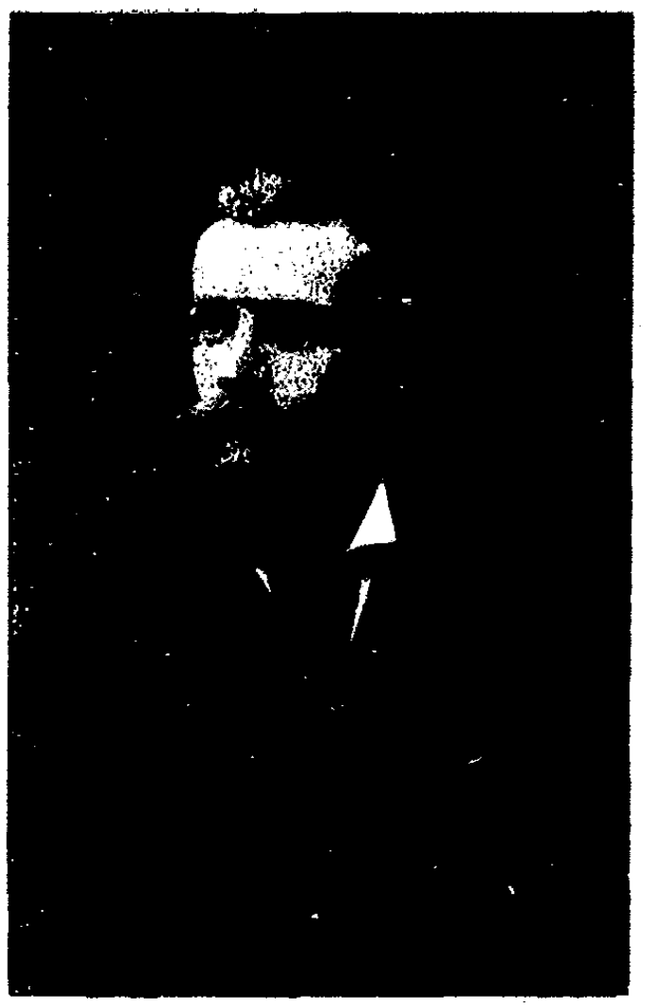
Eine ehrenvolle Anerkennung, welche Sella grosse Freude gemacht hat, ist ihm von seinem Freunde Strüver zu Theil geworden, welcher einem schön krystallisirten, seltenen Minerale der Alpen, wie es scheint, einem Fluoride des Magnesiums, den Namen »Sellaït« beigelegt hat.

Dass Sella im Besitz einer Unzahl von Orden gewesen ist, versteht sich bei einem Manne in seiner Stellung von selbst. Ich habe aber niemals ein Band in seinem Knopfloche gesehen.

* * *

Am Schlusse geben dem Verfasser die Blätter, welche er dem Andenken seines Freundes gewidmet hat, nochmals durch die Hände. Es sind ihrer mehr geworden, als er anfangs dachte; und doch, wie wenig ist es ihm gelungen, das Bild wiederzugeben, welches er in seinem Herzen trägt! Quintino Sella war eben eine so vielseitig begabte Natur, dass, wer sein Leben würdig schildern wollte, auf den verschiedensten Gebieten der menschlichen Thätigkeit zu Hause sein müsste. Sella ist einer von denjenigen, deren Wirksamkeit am besten aus dem, was sie gesprochen und geschrieben haben, erkannt wird, und es ist desshalb ganz besonders erfreulich, dass das italienische Parlament beschlossen hat, eine Sammlung seiner Reden zu veranstalten, während die Accademia dei Lincei mit einer Gesammtausgabe seiner wissenschaftlichen Arbeiten beschäftigt ist. Wegen der verschiedenen Richtungen, in denen sich seine Thätigkeit geltend gemacht hat, ist Sella von seinen Landsleuten vielfach mit den Staatsmännern des mittelalterlichen Italiens verglichen worden, welche oft genug gleichzeitig grosse Kaufleute, Geschichtsschreiber und selbst Dichter gewesen sind. Wie berechtigt dieser Vergleich, ergiebt sich unzweifelhaft aus dem Inhalte seiner Schriften; aus diesen erhellt aber auch heute schon die Stellung, welche ihm, inmitten seiner Zeitgenossen, die Nachwelt zuerkennen wird. Kommenden Geschlechtern wird Quintino Sella in dem zwiefachen Glanze des gelehrten Forschers und des weitblickenden Staatsmannes erscheinen, als Ersterer ausgezeichnet unter den Krystallkundigen seiner Zeit, als Letzterer hervorragend unter den epischen Gestalten, welche die Wiege seines wiedergeborenen Vaterlandes umstanden!

A. W. Hofmann.



Reinemann
1883.

CLEMENS ZIMMERMANN.

Am 27. März dieses Jahres beschloss der Tod die glänzend begonnene Laufbahn des Privatdocenten an der Universität München und Dirigenten der analytischen Abtheilung des chemischen Laboratoriums Dr. Clemens Zimmermann.

Eben 29 Jahre alt geworden, hatte sich der Verstorbene schon einen angesehenen Namen in der Wissenschaft und den Ruf eines ausgezeichneten Lehrers erworben. Eine grosse, über ganz Deutschland verbreitete Zahl von Freunden und Schülern theilt mit den Angehörigen des chemischen Laboratoriums und der Familie des Dahingeschiedenen den Schmerz über seinen Verlust.

Zimmermann's Lebenslauf bietet in äusserlicher Beziehung nichts Bemerkenswerthes dar. Ein fleissiger Schüler, ein eifriger Student, avancirte er bald zum Assistenten, dann zum Dirigenten der analytischen Abtheilung des chemischen Laboratoriums; gerade sollte er zum ausserordentlichen Professor befördert werden, als der Tod ihn ereilte. Begeisterung für seine Wissenschaft, Leidenschaft für Musik und unwiderstehlicher Drang zum Unterrichten erfüllten seine Seele mit einem Feuer, dem die körperlichen Kräfte nicht gewachsen waren. Die blasse und magere Gestalt schwand mehr und mehr, und eine anscheinend unbedeutende Krankheit genügte, den Lebensfaden abzuschneiden.

Julius Ludwig Clemens Zimmermann wurde als Sohn des Landschaftsmalers Julius Zimmermann am 4. März 1856 zu München geboren, trat im October 1861 in die Volksschule ein und begann im Herbst 1866 im hiesigen Ludwigs-Gymnasium seine humanistischen Studien, welchen er mit so grossem Fleisse und ehrgeizigem Eifer oblag, dass die Jahrespreise, welche ihm nach damaliger Sitte als Lohn des Fleisses zugetheilt worden waren, sich zu einer kleinen Bibliothek angesammelt hatten, als er 1874 nach mit der ersten Note bestandenem Abgangsexamen das Gymnasium verliess.

Der Knabe hatte schon von seinem sechsten Jahre an Musikunterricht erhalten und zeigte bald ungewöhnliche Begabung. Zur Zeit seines Uebertrittes zur Universität war seine Fertigkeit im Klavierspiel, sein musikalisches Verständniss und sein Interesse, namentlich für die neue Richtung dieser Kunst, so sehr ausgebildet, dass ihm die Wahl schwer wurde, ob er sich der Musik oder den Wissenschaften zuwenden solle. Der Wunsch seines Vaters gab den Ausschlag, und er wählte die Chemie als diejenige Wissenschaft, welche seinem Forschungstriebe am meisten zusagte. Musik trieb er von nun an nur noch in seinen Mussestunden; in ihr suchte er Erholung von den Anstrengungen der Arbeit. So war er ein besonders thätiges Mitglied des Akademischen Gesangvereins, in welchem er zuletzt die Stelle eines zweiten Chordirigenten versah; sogar eigene Compositionen hat er da zur Ausführung gebracht.

Diese Nebenbeschäftigung beeinträchtigte indessen in keiner Weise sein Fachstudium. Im chemischen Laboratorium machte er so rasche Fortschritte, dass er schon im zweiten Semester bei seinen Commilitonen als Lehrer auftreten konnte. Da sah man ihn oft von einem Kreis von Anfängern umgeben, denen er mit grosser Wichtigkeit Reactionen vormachte und chemische Vorgänge erklärte. Schon im vierten Semester war Zimmermann so weit, dass Professor Volhard, welcher damals die analytische Abtheilung leitete, ihn in das Privatlaboratorium nehmen konnte, wo er seinem Lehrer bei dessen Arbeiten über das Mangan behülflich war, während er zugleich für sich die Zusammensetzung des Uranroths studirte, dessen bekannte Bildung aus Uranylsulfid er gelegentlich der Analyse einer Pechblende beobachtet hatte. Im Herbst 1878 wurde Zimmermann als erster Assistent angestellt, und diese Stellung behielt er auch bei, als Professor Emil Fischer Ostern 1879 dem nach Erlangen berufenen Professor Volhard nachfolgte. Ostern 1882 übernahm endlich Zimmermann bei Fischer's Uebersiedelung nach Erlangen die Dirigentenstelle, welche er bis zu seinem Tode inne gehabt hat. Seine Ernennung zum ausserordentlichen Professor war in Aussicht genommen, sie war bis dahin nur unterblieben, weil Zimmermann erst am 30. Juli 1879 zum Doctor promovirt und erst am 12. März 1882 als Privatdocent in die philosophische Facultät aufgenommen worden war.

Seiner Anstellung als Assistent folgten sechs und ein halbes Jahr emsigen, wissenschaftlichen Schaffens und angestrengtester, unermüdlicher Lehrthätigkeit. Mit leidenschaftlichem Eifer erfasste er alles, was sein Lehrer Volhard ihm darbot, machte es sich ganz zu eigen und verfolgte es, selbstständig denkend und arbeitend, mit unermüdlicher Energie und eiserner Consequenz.

Dies gilt besonders von seinem Unterricht im Laboratorium. Volhard befolgte darin die allein richtige Methode, von dem Anfänger

bei jeder Reaction Rechenschaft von der Natur des Vorganges zu fordern, so dass der Unterricht in der Analyse sich zugleich zu einem Repetitorium der allgemeinen Chemie gestaltete; er suchte dieses Princip auch bei dem stetigen Anwachsen der Schülerzahl festzuhalten, indem er mit Strenge darauf sah, dass die Assistenten in dem gleichen Sinne unterrichteten, und auch zur Unterstützung derselben eine Anleitung für Anfänger verfasste, welche durch geeignete Fragestellung zur Erklärung der Vorgänge nöthigt. Er erzielte dadurch natürlich die besten Erfolge, bei keinem seiner Schüler fiel das Samenkorn aber auf so fruchtbaren Boden wie bei Zimmermann, dessen angeborener Drang zum Lehren gerade in dieser Art des Unterrichtens die vollste Befriedigung fand. Er bildete diese Methode weiter aus, schrieb in diesem Sinne eine Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse, setzte Volhard's unvollendet gebliebene Vorschule fort und verfasste endlich auch einen kurzen Abriss der analytischen Chemie für Mediciner.

Ein derartiger Unterricht bei einer Zahl von Praktikanten, welche sich zuletzt auf 220 belief, erfordert selbstverständlich eine Unsumme von Arbeit und Aufopferung, und wenn Zimmermann dabei auch von trefflichen und ihm treu ergebenen Assistenten auf das Beste unterstützt wurde, so blieb doch noch so viel für ihn selbst zu thun übrig, dass er von früh bis spät auf das Angestrengteste beschäftigt war. Diese Thätigkeit hat wohl auch am meisten zur Aufzehrung seiner Kräfte beigetragen.

Seine Begabung für den akademischen Vortrag war so auffällig, dass er schon ein Jahr vor seiner Habilitation Ostern 1881 durch den Vorstand des chemischen Institutes veranlasst wurde, Vorträge über Maassanalyse zu halten. Nach seiner Habilitation hielt er ferner Vorlesungen über analytische Chemie und über seltene Metalle, welche stets von einem sehr zahlreichen Publikum besucht waren. Da verkündete er die Lehren seiner geliebten Wissenschaft mit lauter, weithin schallender Stimme; Jeder hörte ihm sofort an, dem Manne ist es Ernst um die Sache, die er vorträgt, und so verfehlte er nicht, einen Wiederhall der Begeisterung, die ihn beseelte, in der Brust seiner Zuhörer zu erwecken. Der etwas trockene Stoff der analytischen Chemie gewann unter seinen Händen Leben und weckte reges Interesse; nicht schnell genug konnte der Schüler von dem Hörsaal wieder in das Laboratorium gelangen, um nun auch selbst die ihm so eindringlich geschilderten Reactionen anzustellen. Und hier fand er sogleich den verehrten Lehrer vor, der von neuem zu jeglicher Unterstützung bereit, nicht müde wurde, jeden Versuch zu wiederholen und ein und dasselbe wieder und wieder zu erklären, bis endlich das Verständniss gewonnen und die nothwendige Uebung erworben war.

In gleicher Weise stand Zimmermann auch den fortgeschritteneren Praktikanten jeder Zeit hülfreich zur Seite, indem er Jedem in der liebenswürdigsten und uneigennützigsten Weise die Früchte seiner eigenen Arbeit zur Verfügung hielt. Bei der grossen und für seine Kräfte fast zu schweren Unterrichtslast fand er nämlich immer noch Zeit zu umfangreichen Experimentaluntersuchungen.

Die Arbeiten Zimmermann's behandeln ausschliesslich Gegenstände aus dem Gebiet der anorganischen Chemie.

Diese Ausschliesslichkeit ist wohl nur äusseren Verhältnissen zuzuschreiben, und zwar hauptsächlich dem Umstand, dass Zimmermann unmittelbar aus dem analytischen Laboratorium in die Assistentenstelle einrückte, ohne sich zuvor im Laboratorium irgend wie mit organischer Chemie beschäftigt, ja ohne nur die gewöhnlichen Uebungsarbeiten mit organischen Präparaten durchgemacht zu haben.

Als er danach in Folge des raschen Wechsels in der Leitung des analytischen Laboratoriums nach wenigen Jahren selbst an die Spitze dieser Abtheilung gelangte, wurde er sowohl durch den Gegenstand des ihm übertragenen Unterrichts, als durch den glänzenden Erfolg seiner Arbeiten in der einmal eingeschlagenen Richtung festgehalten. Auch würden die Pflichten seiner arbeitsreichen Stellung ihm ohnehin nicht Zeit gelassen haben, sich ein neues Gebiet anzueignen. Angesichts der geringen Anzahl von Forschern, welche sich in der anorganischen Chemie bethätigen, ist diese Specialisirung der experimentellen Untersuchungen Zimmermann's jedenfalls für die Wissenschaft von Vortheil gewesen, wie auch sein Verlust aus diesem Grunde um so schmerzlicher empfunden wird.

Die erste Arbeit, mit welcher Zimmermann vor die Oeffentlichkeit trat, seine Inauguraldissertation, behandelt die Scheidung der Schwermetalle der Schwefelammoniumgruppe (Ann. 199, 1). Er beschreibt da ein neues Verfahren zur Scheidung des Zinks von den übrigen Metallen dieser Gruppe, welches auf der Fällung des Zinks aus einer mit Sulfocyanammonium versetzten Lösung durch Schwefelwasserstoff beruht. Vor anderen Scheidungsverfahren hat dieses den Vorzug, dass das Schwefelzink ganz frei von andern Schwefelmetallen namentlich von Kobalt und Nickel und in Form eines pulvrigen, gut filtrirenden Niederschlags erhalten wird. Er hat das Verfahren nachmals (Ann. 204, 226) weiterhin verbessert durch Anwendung wässriger Sulfocyansäure statt des zuerst benutzten Sulfocyanammoniums.

Ferner beschreibt Zimmermann in jener ersten Arbeit sehr saubere Scheidungen des Eisens von Kobalt, Nickel und Uran, welche gleichfalls durch Anwendung von Sulfocyanammonium bewirkt werden. Während der Punkt der vollständigen Ausfällung des Eisenoxyds bei allmählichem Zusatz von kohlensaurem Natrium durch das Verschwinden der rothen Farbe des Ferrisulfocyanats sehr deutlich

gekennzeichnet ist, werden die andern Metalle durch den Ueberschuss des Rhodanammoniums in Lösung gehalten.

Es verdient bemerkt zu werden, dass diese Erstlingsarbeit Zimmermann's in Gedanken und Ausführung eine völlig selbstständige Leistung ist. Zugleich beweist sie eine seltene Energie und Arbeitskraft, denn Zimmermann hat diese Arbeit, obwohl durch den Laboratoriumsunterricht von früh bis spät in Anspruch genommen, in der, angesichts der zahlreichen und sorgfältigen Beleganalysen, erstaunlich kurzen Zeit eines Semesters fertig gemacht.

Nach Beendigung dieser Arbeit wandte er sich wieder dem Uranroth zu, das seine Aufmerksamkeit schon, wie oben erwähnt, bei seiner Beschäftigung im Volhard'schen Privatlaboratorium gefesselt hatte. Durch das Studium des Uransulfids und der Bedingungen, unter denen es in Uranroth übergeht, gelangte er zu der Erkenntniss, dass letzteres nicht eine physikalische Modification des Uransulfids, sondern ein schwefelhaltiges Kalium- oder Ammoniumuranat ist. Obgleich es ihm nicht gelang, die Formel des Körpers mit Sicherheit festzustellen, überhaupt das Resultat dieser mühsamen Untersuchung wohl nicht ganz der darauf verwendeten Arbeit entspricht, so war doch die Beschäftigung mit dem Uran für seine weitere Entwicklung von Bedeutung, da er dadurch zu seiner grossen Untersuchung über dieses Element angeregt wurde.

Der Beginn dieser Untersuchungen bildet zugleich einen Abschnitt in dem wissenschaftlichen Leben Zimmermann's, indem er von da an, ergriffen von der fundamentalen Bedeutung der geistreichen Speculationen Mendelejeff's, alle seine Kräfte dem Ausbau des periodischen Systems der Elemente gewidmet hat. Er selbst sagt hierüber in der Einleitung zu den »Untersuchungen über das Uran« (Lieb. Ann. 213, 287):

»Nach diesen Untersuchungen schwand das Interesse für das anscheinend genügend studirte Metall, indem nur vereinzelte Mittheilungen über Uranverbindungen auftauchten; erst Mendelejeff lenkte auf's Neue die Blicke der Chemiker auf das Uran, als er in seiner tiefdurchdachten Abhandlung: »Die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente« von bestimmten Gesichtspunkten ausgehend die Grundstoffe systematisch zusammenstellte. In diesem System konnte dem Uran bei Aufrechthaltung seines bisherigen Atomgewichtes keine passende Stelle angewiesen werden. Dieser Grund und vor allem die Betrachtung der Eigenschaften des Urans: sein hohes specifisches Gewicht (18.4), die schwierige Reduction seiner Oxyde, die Existenzfähigkeit eines flüchtigen Chlorids u. s. w. bewogen Mendelejeff das Atomgewicht des Urans zu verdoppeln, wodurch dieses Metall in eine Gruppe mit

Sauerstoff (typisch), Chrom, Molybdän und Wolfram zu stehen kam. Diese Abänderung, welche das Uran zu dem mit dem höchsten Atomgewicht begabten Elemente stempelt, wurde von dem genannten Forscher auf's Eingehendste begründet und mit der Aufforderung verknüpft, durch neue Studien über ihre Richtigkeit zu entscheiden.«

Dieser Aufforderung kam nun Zimmermann in umfassendster Weise nach, indem er nicht nur durch ein vergleichendes Studium der Verbindungen und durch die Atomgewichtsbestimmung des Urans die Ansichten Mendelejeff's bestätigte, sondern auch durch eine Reihe theils von ihm, theils von seinen Schülern ausgeführter Untersuchungen über das Chrom, das Molybdän und das Wolfram neues Licht über die Beziehungen der einzelnen Glieder dieser Gruppe zueinander verbreitete.

Die Untersuchungen über das Uran begannen mit der Darstellung eines krystallisirten, normalen Lithiumuranates, sowie krystallisirter Diuranate von Kalium und Natrium; bisher waren nur amorphe Polyuranate bekannt. Damit war also eine neue Uebereinstimmung der Uransäure mit den übrigen Säuren der Elemente der Chromgruppe gefunden, welche bekanntlich gut krystallisirende normale Polysalze mit den Alkalien bilden.

Sodann untersuchte er die Einwirkung von Reductionsmitteln auf Uranylsalze; er zeigte, dass das Chlorid in salzsaurer Lösung mit Zink reducirt eine Chlorürlösung liefert, welche durch ihre hyacinthrothe Farbe, durch die Begierde, mit welcher sie Sauerstoff aufnimmt, und durch ein charakteristisches Absorptionsspectrum ausgezeichnet ist.

In der nämlichen Weise wurden zum Vergleich die Chromoxydsalze reducirt; sie gaben blaue Lösungen sehr leicht oxydirbaren Monoxydsalzes.

Zur Analyse der reducirten Uran- und Chromlösungen benutzte Zimmermann die Titrirung mit Permanganat.

Das schöne Verfahren von Marguerite war bis dahin für Lösungen, welche Salzsäure in einigermassen erheblicher Menge enthalten, kaum verlässlich. Fresenius hatte zwar gezeigt, dass bei successiver Titrirung gebrochener Antheile auch bei Gegenwart von Salzsäure brauchbare Resultate zu erzielen sind; aber Niemand wusste den räthselhaften Einfluss dieser gebrochenen Titrirung zu erklären. Zimmermann's Scharfsinn erkannte, dass durch die aufeinanderfolgenden Titrirungen der Zustand der Flüssigkeit nur insofern eine Aenderung erfährt, als ihr durch jede Titrirung etwas Manganoxydulsalz zugeführt wird, und er fand, dass eine Chlorentwicklung ganz vermieden, sohin der nachtheilige Einfluss der Salzsäure beseitigt wird, wenn man zu der zu titrirenden, stark verdünnten, salzsauren Flüssigkeit von Haus aus

eine gewisse Menge Manganoxydulsalz zusetzt. So war es ihm möglich in den mit Zink reducirten, stark salzsauren Uran- und Chromlösungen die Oxydationsstufe der Base durch Titriren mit Permanganat festzustellen.

Auch für die Analyse der Eisenerze, deren viele mittelst Salzsäure weitaus am leichtesten aufzuschliessen sind, hat sich diese Modification des Marguerite'schen Verfahrens von grossem Werth gezeigt.

Hatten die besprochenen Versuche mannigfache Analogieen zwischen den Verbindungen des Urans und denjenigen des Chroms, Wolframs und Molybdäns zu Tage gefördert und so die Richtigkeit der dem Uran in dem periodischen System zugewiesenen Stelle wahrscheinlich gemacht, so musste nunmehr durch die Dampfdichte einer flüchtigen Verbindung oder die specifische Wärme des Urans selbst die Annahme eines so exorbitant hohen Atomgewichts (240) endgültig gerechtfertigt werden.

Zunächst (Ann. 216, 1) wurden zwei flüchtige Verbindungen des Urans dargestellt und analysirt: das bis dahin nicht bekannt gewesene Tetrabromid und das Tetrachlorid. Die Dampfdichte wurde nach dem Luftverdrängungsverfahren von V. Meyer bestimmt, dessen Anwendung in diesem Fall durch die hohe Verdampfungstemperatur der Substanzen und ihre Empfindlichkeit gegen Sauerstoff erheblich erschwert war. Gleichwohl gelangen die Versuche, und die gefundenen Dampfdichten stimmten sehr nahe mit den für $UrBr_4$ und $UrCl_4$, $Ur = 240$, berechneten Werthen überein.

Für die Bestimmung der specifischen Wärme wurde das metallische Uran in grösserer Menge dargestellt durch die Reduction des Chlorids, welche in einem luftdicht verschlossenen Eisencylinder ausgeführt wurde. Das erhaltene Metall erwies sich durch die Analyse als völlig rein. Ueber die Eigenschaften des Metalls wurden gelegentlich, wie früher über die Reactionen der Ursansalze, zahlreiche neue Beobachtungen und Berichtigungen vorheriger Angaben mitgetheilt.

Die specifische Wärme des Urans fand Zimmermann zu 0.28.

Die daraus berechnete Atomwärme 6.64 steht der mittleren Atomwärme Dulong und Petit's sehr nahe. Ausserdem wurde auch das specifische Gewicht des Urans zu 18.7 neu bestimmt. So hatte denn Zimmermann im Jahre 1882 die Frage nach der ungefähren Grösse des Atomgewichtes des Urans gelöst; doch blieb noch eine Aufgabe: die Ermittelung des genauen Verbindungsgewichtes, wofür die Zahlen noch ziemlich schwankten.

Dieser Atomgewichtsbestimmung, sowie der zweier anderer Elemente: Kobalt und Nickel hat Zimmermann die letzten drei Jahre chemischer Forschung gewidmet, die ihm nach Abschluss der publicirten Uranarbeiten noch vergönnt waren. Die Atomgewichtsbestimmung des Urans auf zwei verschiedenen Wegen hat ungefähr die

Zahl 239 ergeben. Diese Arbeit bildet den Schlussstein zu den Untersuchungen, welche Zimmermann's Namen mit der Geschichte des Urans für immer verknüpften. Bei Kobalt und Nickel ergaben äusserst sorgfältige Versuche eine deutliche, jedoch geringe Verschiedenheit der bisher als gleich angenommenen Atomgewichte. Die Beschreibung dieser Untersuchungen, welche noch in dem letzten Semester zum befriedigenden Abschlusse gelangt waren, fand sich im Nachlasse des Verstorbenen vor.

Mit Zimmermann's eigenen Arbeiten im engen Zusammenhang stehen solche seiner Schüler. Zunächst setzte v. d. Pfordten (Ann. Chem. Pharm. 222, 137) die von Zimmermann begonnene experimentelle Vergleichung der Elemente der Gruppe des Chroms fort. Im Anschluss an Zimmermann's Arbeiten über das Uranylsulfid studirte Krüss (Ann. Chem. Pharm. 225, 1) die Schwefelverbindungen des Molybdäns; er hat die Existenz eines Molybdäntetrasulfids dargethan und beschrieb zahlreiche neue Sulfosalze des Molybdäns. Auch auf Zimmermann's Veranlassung lieferte derselbe Verfasser eine Untersuchung der höheren Sauerstoffverbindungen des Kupfers (diese Berichte XVII, 2593). Noch nicht veröffentlicht sind die schon im Gang befindlichen Untersuchungen über die Schwefelverbindungen und Sulfosalze des Wolframs (Dr. Corleis) und des Chroms (Dr. Bender); mit der Vollendung derselben wären auch in dieser Richtung die Elemente der Chromgruppe vergleichend studirt. Endlich ist noch eine Arbeit über das Uran zu erwarten (Gg. Alibegoff), welche in mehreren Punkten Ergänzungen zu Zimmermann's Forschungen, sowie neue Versuche über die Schwefelverbindungen des Urans bringen wird.

Wir sehen somit, dass die von Zimmermann veranlassten Arbeiten seiner Schüler planmässig zu der Ausarbeitung eines vergleichenden Studiums der Metalle der Chromgruppe beitrugen.

Ausser dieser rein wissenschaftlichen Thätigkeit ist noch die Betheiligung des Verstorbenen bei einer praktischen Aufgabe, der Reinigung des im November 1883 von ruchloser Hand befleckten Liebig-Denkmals, zu erwähnen. Zimmermann war Mitglied der zu diesem Zwecke eingesetzten Commission, welcher noch Hr. Geheimrath von Pettenkofer sowie der Unterzeichnete angehörten; es gelang Zimmermann, ein ebenso einfaches wie elegantes Verfahren auszumitteln, um die durch Silbernitrat und Kaliumpermanganat erzeugten Flecken zu vertilgen; dasselbe beruht darauf, dass sich sowohl Schwefelsilber als auch Schwefelmangan vollständig in Cyankaliumlösung auflösen. Demgemäss wurden die Flecken zuerst mit einer Paste bedeckt, welche durch Tränken von Porzellanthon mit Schwefelammon hergestellt war, und sodann mit einer cyankaliumhaltigen Paste. Das vollständige Gelingen dieser Operation erfüllte Zimmermann mit grosser Freude, die aber bald durch ein ernstliches Unwohlsein

getrübt wurde. Man war zuerst geneigt, dasselbe der schädlichen Einwirkung der eingeathmeten Schwefelammon- und Blausäuredämpfe zuzuschreiben oder einer Erkältung, die er sich bei den zur Winterszeit ausgeführten Reinigungsarbeiten zugezogen, indessen gab die ärztliche Untersuchung dafür keinen Anhaltspunkt, und es ist viel wahrscheinlicher, dass sich nur zufällig die ersten Vorboten der Erschöpfung seiner ursprünglich kräftigen Natur gerade zu dieser Zeit gezeigt haben. Zimmermann war nämlich bis zu seinem 14. oder 15. Lebensjahre ein sehr heiterer und kräftiger Knabe gewesen, der viel Humor besass, gern turnte und bei allen Spielen und gar häufigen Kinderconcerten den Ordner und Meister machte, und erst von dieser Zeit an hatte er in Folge ungewöhnlich raschen Wachsens an Blutarmuth zu leiden. Bei seinem rastlosen Streben nahm er aber darauf nicht Rücksicht, er arbeitete den ganzen Tag, musicirte bis in die Nacht hinein, ging nie spazieren und war selbst in den Ferien nicht dazu zu bewegen, einen Landaufenthalt aufzusuchen. Die Folgen dieser Rücksichtslosigkeit gegen seinen Körper liessen denn auch nicht lange auf sich warten, schon als Student verlor er seine frühere Heiterkeit, er wurde nervös angegriffen und zeigte in den letzten Jahren Symptome allgemeiner Erschöpfung, die sich Weihnachten 1883 zuerst zu bedenklichem Grade steigerten. Die liebevolle Pflege seiner Eltern stellte ihn indessen bald wieder so weit her, dass er den lange gehegten Wunsch, ein eigenes Heim zu gründen, ausführen konnte. Als er sich am 14. Mai 1884 mit Fräulein Josephine Schür vermählte, hofften seine Freunde das Beste von der Umsicht und Sorgsamkeit seiner Gattin. Sie setzte es auch wirklich durch, dass er die Ferien mit seiner Familie im Gebirge zubrachte, aber leider wurde ihren Bemühungen bald ein Ziel gesetzt. Anfangs Februar wurde er von einer Rippenfellentzündung befallen, die zuerst so gelinde verlief, dass man schon daran denken konnte, ihn nach einem südlicheren Klima zu bringen, als sie sich plötzlich verschlimmerte und in wenigen Tagen den Tod herbeiführte.

So ging ein dem Unterricht und der Forschung gewidmetes Leben vorzeitig zu Grunde, das zu grossen Hoffnungen berechtigt hatte und nicht nur dem engen Kreise der Familie und der Freunde, sondern Tausenden von Schülern und der wissenschaftlichen Welt theuer war.

Adolf Baeyer.

ARTHUR CALM.

In dem jugendlichen Alter von 25 Jahren ist am 22. Januar 1885 der Privatdocent der Chemie in Zürich, Dr. Arthur Calm, dahingerafft worden. Der Frühgeschiedene hat eine Reihe werthvoller chemischer Experimentalarbeiten geliefert, welche sämmtlich in diesen Berichten veröffentlicht sind, und er ist daher allen Mitgliedern unserer Gesellschaft bekannt. Einige Worte über den Lebenslauf des hoffnungsvollen jungen Forschers mögen darum an dieser Stelle ihren Platz finden.

Calm wurde am 23. November 1859 in Bernburg geboren, siedelte mit seinen Eltern 1869 nach Prag über und studirte, nachdem er 1875 an der dortigen deutschen ersten Staats-Oberrealschule die Maturitätsprüfung »mit Auszeichnung« bestanden, ein Jahr lang am deutschen Polytechnicum zu Prag. Im Jahre 1876 wurde er Schüler des eidgenössischen Polytechnicums in Zürich, woselbst er seine Studien fortsetzte und, nachdem er drei Jahre im Laboratorium des Unterzeichneten gearbeitet, mit Erlangung des Diploms als naturwissenschaftlicher Fachlehrer abschloss. Von 1879—1880 fungirte er als Assistent am technisch-chemischen Laboratorium des Professor Lunge in Zürich, und trat darauf in gleicher Eigenschaft in das Universitätslaboratorium des Professor Merz über. Daselbst verblieb er bis zum Herbst 1884, durch zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten erfolgreich in Anspruch genommen. In diese Zeit fällt seine Promotion zum Doctor der Philosophie, sowie seine Habilitation als Privatdocent an der Universität und dem Polytechnicum in Zürich. Er führte dann, theils im Universitätslaboratorium, theils wieder in demjenigen des Polytechnicums, eine Reihe von Untersuchungen aus, als ihn plötzlich, mitten aus reicher wissenschaftlicher Thätigkeit, eine Lungenentzündung dahinraffte.

Arthur Calm war ein reichbegabter und sehr productiver junger Forscher, der zugleich ein besonderes Talent für das Lehrfach besass.

Eine übergrosse Schüchternheit stand indessen seinem Fortkommen störend im Wege. Obwohl er eine Gelehrsamkeit besass, welche von den ihm genau Bekannten vollauf gewürdigt wurde, wusste er sich, von einer unerklärlichen Scheu befangen, Fernerstehenden gegenüber nicht geltend zu machen. Dies hat indessen seinen Lehrerfolgen nicht geschadet, denn seine Vorlesungen wurden von den Studirenden mit Vorliebe besucht, und seine klare und anregende Darstellungsweise hat die allgemeinste Anerkennung gefunden.

Während seine Experimentalarbeiten den Lesern dieser Berichte in frischer Erinnerung sind, ist über seine weitere schriftstellerische Thätigkeit weniger bekannt geworden. Dennoch war dieselbe eine sehr ausgedehnte. Calm ist der Verfasser einer umfangreichen Monographie über die abnormen Dampfdichten, die in der Vierteljahresschrift der Züricher naturforschenden Gesellschaft abgedruckt ist. Aber weit grösseres hat er, ohne dass es zur Veröffentlichung gelangt wäre, bei seinem Scheiden zurückgelassen. Er hat ein vollständiges Lehr- und Handbuch über die Chemie der Pyridinderivate geschrieben, welches er als druckfertiges Manuscript hinterliess, und dessen Herausgabe nur durch seinen plötzlichen Tod verhindert wurde. Der Verfasser dieser Zeilen kennt die mühevolle Arbeit, die ihm im Manuscript vorgelegen, genau, und musste die Sorgfalt und das Geschick bewundern, mit der das massenhafte Material bewältigt worden; nicht minder aber die ungewöhnliche Arbeitskraft, welche es dem Autor möglich machte, das umfangreiche Werk, das auf 30—40 Druckbogen berechnet war, in weniger als Jahresfrist und neben fortdauernder Experimentalarbeit im Laboratorium zu vollenden.

Arthur Calm ist seinen Eltern, seinen Freunden und der Wissenschaft entrissen worden, während diese das Schönste von ihm noch erhoffen durften. In welchem Maasse diese Hoffnung berechtigt war, das werden Fernerstehende schwer ermessen können. Mir aber, der ich ihn Jahre lang gekannt, möge es gestattet sein, an dieser Stelle dankbar der vielen Anregungen zu gedenken, die ich im wissenschaftlichen Gespräch von ihm empfangen habe und welche mir die Klarheit und Selbstständigkeit seines Denkens erschlossen. Er war ein Schüler, der dem Lehrer das Empfangene mit Zins zurückerstattete, und der durch seine originelle Denkweise sowie seine erstaunliche Belesenheit selbst dem älteren Fachgenossen reiche Belehrung zu geben vermochte.

Möge dem jungen Forscher und Gelehrten ein ehrenvolles Andenken in unserer Wissenschaft verbleiben!

Verzeichniss der Publicationen A. Calm's.

1. Ueber die Dampfdichten der constant siedenden wässrigen Säuren (diese Berichte XII, p. 613).

2. Zur Constitution der Parabansäure (diese Berichte XII, p. 624).

3. Ueber Substitutionsproducte des Azobenzols [mit K. Heumann] (diese Berichte XIII, p. 1180).

4. Umwandlung der Naphtole in Naphtylamine (diese Berichte XIV, p. 609).

5. Ueber ein Amidoamylbenzol (diese Berichte XIV, p. 1642).

6. Ueber Bichlorazobenzolsulfosäure (diese Berichte XIV, p. 2558).

7. Ueber die Einwirkung von Anilin auf Resorcin und Hydrochinon (diese Berichte XV, 2786).

8. Ueber eine Reaction der Aldehyde (diese Berichte XVI, p. 2938).

9. Ueber Derivate des Paraoxydiphenylamins [mit M. Philip] (diese Berichte XVII, p. 2431).

10. Die abnormen Dampfdichten (Vierteljahresschrift der Züricher Naturforschenden Gesellschaft 1884).

11. Synthese des Thiophens aus Schwefeläthyl (diese Berichte XVIII, p. 217).

Victor Meyer.

PHILIPP ZÖLLER.

Philipp Zöller wurde am 1. Mai 1832 zu Wienweiler in der bairischen Pfalz geboren und widmete sich, nachdem er die Universität München bezogen, dem Studium der Naturwissenschaften. Im Jahre 1855 legte er die Staatsprüfung ab für das Lehramt der Chemie, Technologie und Naturgeschichte; im darauf folgenden Jahre löste er die von der staatswirthschaftlichen Facultät der Münchener Universität gestellte Preisfrage und promovirte an derselben Facultät am 20. December 1856. Durch die Bearbeitung der erwähnten Preisfrage wurde Justus Freiherr v. Liebig auf Zöller aufmerksam, und seitdem traten beide in nähere Beziehungen zu einander. Angeregt durch die in diese Zeit fallenden neuen agriculturchemischen Forschungen Liebig's vertauschte Zöller im Herbst 1857 seine Assistentenstelle am chemischen Laboratorium des Polytechnikums in München mit der Stelle des Chemikers der landwirthschaftlichen Centralversuchsstation dortselbst. Stets in Verbindung mit dem grossen Lehrer der Agriculturchemie führte er im Vereine mit Frans die bekannten Lysimeterversuche, sowie die in Rogenhausen, Schleissheim und Weihenstephan angestellten Versuche zur Lösung der Stickstoff- und Erschöpfungsfrage aus. 1860 wurde Zöller zum Adjuncten am pflanzenphysiologischen Institute des königl. botanischen Gartens in München und 1863 zum Honorarprofessor für Phytochemie an der Universität München ernannt. In diese Zeit fallen seine in Gemeinschaft mit Nägeli ausgeführten Versuche, die Liebig selbst als eine der Grundlagen der »Naturgesetze des Feldbaues« bezeichnete. Im Jahre 1864 folgte Zöller einem Rufe an die Universität Erlangen, woselbst er bereits im nächsten Jahre zum ordentlichen Professor der angewandten Chemie an der philosophischen Facultät dieser Universität ernannt

wurde. Trotz der hierdurch erfolgten localen Trennung von seinem Lehrer und Meister blieben doch die Beziehungen zwischen beiden dieselben, und war es wohl die höchste Anerkennung, die der Lehrer seinem treuen Schüler geben konnte, indem er letzteren mit den Vorarbeiten für die Zusammenfassung der beiden Bände der 8. Auflage der »Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie« betraute und eventuell zum Herausgeber des berühmten Werkes nach seinem Tode bestimmte. Die Art und Weise nun, wie Zöller diese Aufgabe ausführte, zeigt neuerdings von der grossen Liebe und Verehrung, mit welcher er seinem grossen Meister anhing, indem er nur jene Aenderung vornahm, die Liebig selbst als nothwendig erkannte. Nachdem er die Lehrkanzel in Erlangen durch sieben Jahre inne gehabt, folgte er 1872 einem Rufe nach Göttingen und verblieb dort circa ein Jahr, worauf er dem schon wiederholt an ihn gelangten Rufe nach Wien Folge leistete. An der k. k. Hochschule für Bodencultur zu Wien wirkte er als ordentlicher Professor der allgemeinen und Agriculturchemie durch volle 12 Jahre; er war geschätzt von seinen Collegen, beliebt bei der Studentenschaft, was sich besonders bei Gelegenheit seiner Antrittsrede als Rector im Herbste des Jahres 1877 zeigte, und seine Verdienste wurden auch von einer hohen Regierung anerkannt, indem sie ihm den Titel eines k. k. Regierungsrathes verlieh.

Von seinen Arbeiten sind ausser der bereits erwähnten 9. Auflage des Liebig'schen Werkes noch besonders anzuführen: Die Nährstoffe der Cerealien, wie sie nach Zeit, Maass und Bedürfniss gegeben werden müssen, München 1856 (gekrönte Preisschrift); dann Abhandlungen in den »Arbeiten der Münchner Versuchsstation«, in den »Oeconomischen Fortschritten«, Erlangen 1867—1872; eine Reihe von Artikeln in dem Vieweg'schen, von Liebig begründeten »Handwörterbuch der Chemie«, in Wilde's »Landwirthschaftlichem Centralblatt«, in dem »Bairischen landwirthschaftlichen Centralblatt«, in Hamm's »Agronomischer Zeitung«, in Nobbe's »Landwirthschaftlichen Versuchsstationen«, in Henneberg's »Journal für Landwirthschaft«, in den Liebig'schen »Annalen der Chemie«, sowie in den »Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft«.

Seit beiläufig zwei Jahren machten sich bei Zöller, der eine robust angelegte Natur war, schon die ersten Anfänge seines Leidens geltend, von dem er sich nie mehr ganz erholen sollte. Nach einer glücklich überstandenen Krankheit im Sommer des Jahres 1884 nahm er im darauf folgenden Wintersemester, ohne sich vielleicht gesundheitlich ordentlich rehabilitirt zu haben, beseelt von einem nimmermüden Pflichteifer, die Vorlesungen wieder auf, obwohl sich sein Aussehen von Tag zu Tag in einer Weise verschlechterte, dass man für seine Gesundheit das Schlimmste befürchten musste. So harrte er auf

seiner Lehrkanzel aus bis zum 5. Mai d. J., und wenige Tage darauf war seine Krankheit bereits so weit vorgeschritten, dass ihn die Aerzte damals schon für verloren betrachteten. Doch noch einmal wehrte sich seine starke Natur und flackerte das Lebenslicht noch einmal auf — leider nur scheinbar; denn am 31. Juli d. J. erlag er seinem schmerzvollen Leiden. An seiner Bahre trauern eine liebende, sorgende Gattin und drei Kinder, von denen zwei noch im zartesten Alter stehen. — Ich, als sein langjähriger Assistent, empfand nicht minder den schmerzlichen Verlust, und werde ich meinem ehemaligen Lehrer und Vorstand stets Liebe und Verehrung zollen. — Was der Verstorbene der Hochschule und der Wissenschaft war, das zu beurtheilen fühle ich mich nicht berufen; doch sei es mir gestattet, die Worte anzuführen, die Prof. Marchel, der als Rector des abgelaufenen Studienjahres dem Todten im Namen des Collegiums das Geleite nach München gab, am Grabesrande gesprochen: »Nach Monaten bangen Harrens und zagender Hoffnung stehen wir tief erschüttert an dem furchtbaren Endpunkte eines reichen Lebens, doppelt erschüttert, weil es nicht ausgelebt war weder für die Familie noch für die Wissenschaft. Die reichen Hilfsmittel der Aerzte, eine Pflege, welche in ihrem stillen Heroismus nur das liebende Weib zu Wege bringt, vermochten das rollende Rad des Schicksals nicht aufzuhalten. Heilig ist der Schmerz der Familie; ich wage nicht, in dieses Heiligthum einzudringen. Mir aber steht es, vermöge meines Amtes als Rector der Hochschule für Bodenkultur in Wien zu, es hier laut auszusprechen, dass unsere Hochschule in Zöller eine ihrer Zierden verloren hat. Die Bedeutung Zöller's ist in den Annalen der Wissenschaft eingetragen; war er doch der hervorragendste Schüler des hervorragendsten deutschen Chemikers der Neuzeit, der begeisterte und designirte Verkünder seiner Lehre. Zöller war als Lehrer von seinen Schülern hoch verehrt und fand in der Lehraufgabe seine höchste Befriedigung. Er war unserer Schule aber nicht blos eine Zierde, sondern auch eine Stütze. Wir waren es gewohnt, in allen wichtigen Fragen zunächst auf Zöller's Urtheil zu hören; wir waren dies gewohnt, weil er von echt akademischen Traditionen beseelt war, weil er an der Idee der selbstständigen Hochschule für Bodenkultur mit Begeisterung festhielt, indem er hierin, wie sein grosser Meister Justus, das Ideal der wissenschaftlichen Ausbildung auf dem Gebiete der Urproduction erblickte, weil er jeder Frage objectiv und wohlwollend für Collegen und Hörer gegenüber stand. Wenn wir Zöller's Leben überblicken, so finden wir es beherrscht von jenem Begriffe, welchen uns der grosse Königsberger Denker als Richtschnur für echt menschliches Thun gegeben, von dem Begriffe Pflicht — Pflicht nicht um äusseren Vortheiles willen, sondern Pflicht um ihrer selbst willen.

Zöller erkannte und erfüllte vollauf und musterhaft die Pflichten gegen seine Familie, gegen seine Wissenschaft, gegen seine Schule und gegen seine Collegen. Darum werden wir immer dankbar seiner gedenken und darum wird die Weise Zöller's an unserer Schule fortleben.

So fahre denn wohl, Freund Zöller — möge die Erde Dir leicht sein.«

Joseph Seissl.

G. F. HEINRICH SCHRÖDER.

Schröder wurde am 28. September 1810 in München geboren, wo sein aus Hannover eingewanderter Vater Verwalter der Central-Stiftungskasse war. Nachdem er das dortige Gymnasium mit der besten Note absolvirt hatte, widmete er sich auf der Universität München zunächst dem Studium der Philosophie und Philologie, wandte sich aber dann den mathematischen und naturwissenschaftlichen Fächern zu. Nach beendigtem Triennium in München setzte er noch drei Semester lang seine naturwissenschaftlichen Studien in Wien fort. Nachdem er schon dort eine öffentliche Prüfung über theoretische Astronomie mit Auszeichnung bestanden hatte, betheiligte er sich an einer Concurrenzprüfung zur Besetzung der Professur für Physik an der neu errichteten polytechnischen Schule in München. Aus dieser Prüfung ging er allein mit der Note »vorzüglich« hervor und auf Grund dieser Leistung wurde er, noch nicht 23 Jahre alt, als Professor angestellt. 2½ Jahre war er in dieser Stellung thätig und fand während der Zeit als Vorstandsmitglied des polytechnischen Vereins auch vielfach Gelegenheit fördernd auf die Gewerbe in Bayern einzuwirken. Verschiedene Umstände veranlassten ihn, einem Rufe nach Solothurn zu folgen, wo er 5 Jahre lang am Lyceum die Professur für Physik, Mathematik und Chemie inne hatte und zugleich eine von ihm gegründete Werkstätte für die Anfertigung von physikalischen Apparaten leitete. 1840 übernahm er die Direction der unter seiner Mitwirkung in Mannheim begründeten höheren Bürgerschule, an deren Spitze er auch blieb, als sie 1869 in ein Realgymnasium verwandelt wurde. Neben den Directoralgeschäften besorgte er auch einen Theil des Unterrichtes in mathematischen und naturwissenschaftlichen Fächern und leitete die Arbeiten der Schüler in dem mit der Anstalt verbundenen chemischen Laboratorium. An dieser Schule, die unter seiner Direction zu hoher Blüthe sich entwickelte,

blieb er thätig, bis er 1876 in den Ruhestand trat. Seine Gattin, die Tochter des Pfarrers Walther aus Haunsheim, mit der er bald nach seiner Anstellung in Mannheim sich verband, starb 1876. Seine Kinder und Enkel lebten fast sämmtlich in Karlsruhe und so entschloss er sich den Rest seines Lebens in ihrer Mitte in der Hauptstadt von Baden zuzubringen. Ein glückliches rüstiges Alter war ihm beschieden, nur kurze Zeit hatte er an einer Krankheit zu leiden, die ihn am 12. Mai 1885 dahinraffte.

In seiner Lehrthätigkeit erwarb er sich hervorragende Verdienste. Viele dankbare Schüler erinnern sich heute noch gern des anregenden Unterrichtes, den er ertheilte. Die verschiedenen Reden, welche er bei öffentlichen Schulacten hielt und welche in den Programmen des Mannheimer Realgymnasiums niedergelegt sind, sind von hohem ethischen Geiste getragen und enthalten viele practische pädagogische Erfahrungen. In Wort und Schrift trat er für die Entwickelung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtes in den Mittelschulen ein und ihm gelang es dadurch mitzuwirken bei der allgemein mit Freuden begrüssten Hebung der Realschulen.

Aber bei der grossen Arbeitskraft und Energie, die ihn beseelte, fand er auch vielfach Gelegenheit ausserhalb seiner eigentlichen Berufssphäre zu wirken. Er hatte in hohem Grade die Gabe, die Resultate der Wissenschaft in populärer Form vorzutragen und zahlreiche von Experimenten und Demonstrationen unterstützte Vorlesungen, die er in den Abendcirkeln der damals in Mannheim wohnenden Grossherzogin Stephanie, in den naturwissenschaftlichen Vereinen in Mannheim und Karlsruhe, in Gewerbevereinen etc. hielt, fesselten nicht nur die Zuhörer, sondern trugen wesentlich dazu bei, Interesse und Verständniss für naturwissenschaftliche Fragen in weiten Kreisen zu verbreiten. Die öffentlichen Vorträge im Mannheimer Gewerbeverein führten ihn an die Spitze der genannten Gesellschaft und in dieser Stellung hatte er Gelegenheit in volkswirthschaftlicher Beziehung eine segensreiche Thätigkeit zu entfalten. Er war Vorstand des Gewerbevereins in der Stadt, in welcher sich der Verkehr des Grossherzogthums Baden concentrirt, zu der Zeit unserer Gewerbegesetzgebung. Lebhaft trat er für die Gewerbefreiheit ein und es wurde von der Regierung öffentlich anerkannt, dass er durch eine Schrift, die er im Jahre 1860 unter dem Titel: »Elf Briefe über bürgerliche Freiheit« erscheinen liess, wesentlich zur Klärung der die Behörden und die Volksvertretung beschäftigenden Fragen der Gewerbegesetzgebung beigetragen habe. Bald aber erkannte Schröder, dass in der Beseitigung lästiger Schranken der Fortschritt nicht allein bestehen könne, dass auch Garantieen geschaffen werden müssten gegen den Missbrauch der errungenen Freiheiten, eine deutsche Patentgesetzgebung war das Ziel, das ihm vorschwebte. In dieser Ansicht fand er in seinen Kreisen

nicht die allgemeine Zustimmung und das veranlasste ihn seine Thätigkeit auf volkswirthschaftlichem Gebiete aufzugeben und seine von Berufsgeschäften freie Zeit ganz seinen Specialstudien über naturwissenschaftliche Gegenstände zu widmen.

Gerade durch diese Arbeiten gewann Schröder eine Bedeutung, die seinen Namen auch in der Wissenschaft dauernd erhalten wird.

Abgesehen von gelegentlichen Notizen über technische Beobachtungen, zu denen er gerade in dem industriereichen Mannheim häufig Gelegenheit fand, erstreckten sich die wissenschaftlichen Arbeiten von Schröder besonders in zwei Richtungen.

Eine Reihe von Abhandlungen, die er veröffentlichte, bezog sich auf die Wirkung der Filtration von Luft durch Baumwolle bei Gährungs- und Krystallisationsvorgängen. Gemeinschaftlich mit v. Dusch theilte er seine ersten Beobachtungen in dieser Beziehung 1854 in den Annalen der Chemie und Pharmacie (89, 232) mit. Daran schloss sich eine Reihe von Abhandlungen über diesen Gegenstand, welche in den folgenden Jahren in derselben Zeitschrift veröffentlicht wurden. In der erwähnten ersten Arbeit wurde mitgetheilt, dass Fleisch, Fleischbrühe, Malzwürze sich, nachdem dieselben zum Sieden erhitzt seien, auch nach der Abkühlung an der Luft wochenlang unverändert erhielten, wenn man dafür sorge, dass die in das Gefäss tretende Luft durch Baumwolle filtrirt sei. Schröder und v. Dusch zogen daraus den Schluss, dass in der Luft eine Beimischung enthalten sein müsse, welche nach Schwann durch Glühen, nach ihren Beobachtungen durch Filtration über Baumwolle beseitigt werden könnte, und dass dieser Beimischung die Eigenschaft zukomme die Fäulniss- und Gährungsprocesse einzuleiten. Schröder verfolgte die Sache weiter, er zeigte, dass übersättigte Lösungen von Salzen, dass überkältetes Wasser unter Baumwollenverschluss ohne Erstarrung an der Luft aufbewahrt werden könnten; die Natur der Substanzen aber, welche durch Baumwolle aus der Luft fortgenommen werden, erkannte er nicht. Das gelang erst einige Jahre später Pasteur. Durch die glänzenden Erfolge Pasteur's wurden die früheren Beobachtungen verdunkelt und vielfach ignorirt. Immer mehr hat man aber in neuerer Zeit die Verdienste von Schröder anerkannt, er war, wie Schwann ein Vorläufer von Pasteur und dieser stützte seine Versuchsmethoden zum Theil auf Schröder's Erfahrungen.

Eine fernere grosse Anzahl von Abhandlungen veröffentlichte Schröder über das Verhältniss der chemischen Zusammensetzung der Substanzen zu ihren physikalischen Eigenschaften. Ausser der Abhängigkeit des Siedepunktes der Substanzen von ihrer Zusammensetzung beschäftigte ihn namentlich die Volumconstitution der Körper, die Beziehung der Molekularvolumina der Verbindungen zu dem Atomvolumen der Bestandtheile. Es gelang ihm besonders über diese letzte

Frage eine Reihe von höchst interessanten Regelmässigkeiten aufzufinden. Wenn die theoretischen Schlüsse, welche Schröder aus seinen Beobachtungen ableitete, auch nicht die allgemeine Zustimmung fanden, die er erwartete, wenn es auch der Zukunft überlassen werden muss, festzustellen, was an den Sterengesetzen Schröder's Wahres ist, so bleibt ihm doch unzweifelhaft das Verdienst, für sehr zahlreiche Substanzen das specifische Gewicht mit grosser Schärfe bestimmt zu haben.

Dieses wissenschaftliche Streben Schröder's blieb nicht ohne Anerkennung. Die philosophische Facultät in Erlangen ertheilte ihm in Rücksicht auf seine hervorragenden Arbeiten die Doctorwürde ohne eine besondere Dissertation oder ein Examen zu verlangen. Verschiedene wissenschaftliche Gesellschaften wählten ihn zu ihrem Mitgliede und namentlich war er stolz darauf, dass die bayerische Academie der Wissenschaften in München ihn zu ihrem correspondirenden Mitgliede ernannte.

Trotz dieser vielseitigen Beschäftigung blieb Schröder doch stets für inniges Familienleben und herzliche Geselligkeit empfänglich. In dem Kreise seiner Kinder und Enkel hinterlässt sein Hinscheiden eine unausfüllbare Lücke. Seine zahlreichen Freunde aber, denen es vergönnt war mit diesem für die Wissenschaft begeisterten und stets anregenden Manne in näherem Verkehr zu stehen, werden ihm für immer ein treues Andenken bewahren.

K. Birnbaum.

Autorenregister.

a hinter den Zahlen bedeutet Band I,
b » » » » » II,
R.u.P. » » » » » III.

C.

D.

E.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

S.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

Sachregister.

A.

C.

D.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 45/46.